

***In situ* Umsetzung von verbrückten dimeren
Rhodium(I)-Olefinkomplexen mit
Bisphosphanliganden**

Systematische Untersuchungen
und die Anwendung der Ergebnisse in der Katalyse

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von
Dipl. Chem. Antje Meißner
geboren am 03. August 1981 in Stralsund

Rostock, November 2014

Die vorliegende Dissertation wurde von Oktober 2010 bis November 2014 am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock unter der Anleitung von Prof. Dr. Detlef Heller erstellt.

1. Gutachter

Prof. Dr. Detlef Heller, Leibnizinstitut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock

2. Gutachter

Prof. Dr. Bernhard Breit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Datum der Einreichung: 21. November 2014

Datum der Verteidigung: 14. Februar 2015

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen recht herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Detlef Heller, auf dessen Anregung hin und unter dessen Anleitung diese Arbeit entstanden ist. Bei der Bearbeitung dieses interessanten Themas hat er mich stets mit hilfreichen wissenschaftlichen Diskussionen und kritischen Fragestellungen unterstützt und mir gleichzeitig den nötigen Freiraum gewährt.

Dr. Hans-Joachim Drexler danke ich für die Anfertigung sämtlicher Röntgenkristallstrukturanalysen und seiner Hilfe bei der Diskussion der erhaltenen Molekülstrukturen.

Cornelia Pribbenow und Carmen Selle bin ich für die tatkräftige Unterstützung im Labor sehr dankbar.

Anja König, Dr. Siping Wei, Dr. Alexandre Lumbroso, Julia Pedroni, Dr. Urs Gellrich und Dr. Elisabetta Alberico danke ich für die hervorragende und aufschlussreiche Zusammenarbeit.

Weiter möchte ich der gesamten Arbeitsgruppe für den regen Gedankenaustausch, die gute Zusammenarbeit und freundschaftliche Atmosphäre danken: Dr. Angelika Preetz, Dr. Christian Fischer, Dr. Christina Kohrt, Toni Dahlenburg, Moritz Horstmann, Sonja Keller und Yvonne Düwel.

Stellvertretend für die analytische Abteilung danke ich PD Dr. W. Baumann, Dr. Christine Fischer und Andreas Koch für die Durchführung und Diskussion verschiedener Messungen sowie die Erfüllung von so einigen Sonderwünschen.

Prof. Dr. Bernhard Breit und Prof. Dr. Dietmar Plattner danke ich für die Unterstützung und freundliche Aufnahme in ihren jeweiligen Arbeitskreisen während eines Besuches.

Mein Dank gilt ebenfalls meinen Kollegen und Freunden am LIKAT, insbesondere Katharina Vlach, Annika Pommeres und Enrico Barsch.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie für ihre Unterstützung bedanken.

Kurzfassung

Neutrale dimere μ_2 -X verbrückte Rhodiumkomplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-X})]_2$ werden häufig in der homogenen Katalyse als Katalysatorvorstufen für verschiedene Reaktionen eingesetzt und werden für gewöhnlich *in situ* durch Ligandenaustausch an Rhodiumvorstufen wie $[\text{Rh}(\text{Diolen})(\mu_2\text{-X})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OH}$) generiert. Abhängig vom Liganden, dem Lösungsmittel, der Temperatur sowie der Rhodiumvorstufe bilden sich auch andere Spezies (charakterisiert durch NMR-Spektroskopie sowie Röntgenkristallstrukturanalyse) als der erwartete Zweikernkomplex $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-X})]_2$. Damit ist diese Methode zur Synthese von $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-X})]_2$ nicht allgemeingültig. Mittels UV-Vis-Spektroskopie wird die Kinetik der Bildung des Zweikernkomplexes bestimmt.

Eine wichtige Anwendung dieser *in situ* generierten Rhodiumkomplexe ist die Addition von Carbonsäuren an terminale Alkine. Für zwei verschiedene Liganden, wurde die Addition ausführlich untersucht und bisherige mechanistische Vorstellungen korrigiert.

Abstract

Neutral dimeric μ_2 -X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OH}$) bridged diphosphine rhodium complexes $[\text{Rh}(\text{diphosphine})(\mu_2\text{-X})]_2$ are often used in homogeneous catalysis as catalyst precursors for different reactions. Such complexes are usually prepared *in situ* by addition of diphosphine ligands to the rhodium complex $[\text{Rh}(\text{diolene})(\mu_2\text{-X})]_2$. However, depending on the diphosphine ligand, the solvent, the temperature and the rhodium precursor, other complexes beside the target one $[\text{Rh}(\text{diphosphine})(\mu_2\text{-X})]_2$, can be formed, which have been characterized by NMR measurements and X-ray analysis. For selected examples kinetics were determined by UV-vis-spectroscopy. Overall it has been shown that the *in situ* method commonly applied for precatalyst preparation is not a general strategy. An in-depth mechanistic investigation into the *in situ* catalyst generation for the rhodium promoted addition of carboxylic acids to terminal alkynes has been carried out for two different ligands. The results are discussed.

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis	xi
In der Arbeit verwendete Phosphanliganden	xiii
1 Einleitung	1
1.1 Verbrückte Rhodium(I)-Zweikernkomplexe als Katalysatorvorstufen in der homogenen Katalyse	1
1.2 Zielstellung	7
2 In situ Darstellung von μ_2-chloro-verbrückten Rhodium(I)-Zweikernkomplexen	8
2.1 Einführung	8
2.2 Fünfring bildende Bisphosphanliganden	8
2.2.1 DPPE (1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan)	8
2.2.2 DIPAMP (1,2-Bis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphino]ethan)	10
2.2.3 Me-DUPHOS (1,2-Bis(2,5-dimethylphospholano)benzol)	12
2.3 Sechsring bildende Bisphosphanliganden	13
2.3.1 DPPP (1,3-Bis(diphenylphosphino)propan)	13
2.4 Siebenring bildende Bisphosphanliganden	15
2.4.1 DPPB (1,4-Bis(diphenylphosphino)butan)	15
2.4.2 DIOP (4,5-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxalan)	17
2.4.3 BINAP (2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl)	18
2.4.4 SEGPHOS (5,5'-Bis(diphenylphosphino)-4,4'-bi-1,3-benzodioxol)	22
2.4.5 DM-SEGPHOS (5,5'-Bis[di(3,5-xylyl)phosphino]-4,4'-bi-1,3-benzodioxol)	25
2.4.6 DTBM-SEGPHOS (5,5'-Bis[di(3,5-di- <i>t</i> -butyl-4-methoxyphenyl)phosphino]-4,4'-bi-1,3-benzodioxol)	26
2.4.7 DIFLUORPHOS (5,5'-Bis(diphenylphosphino)-2,2,2',2'-tetrafluoro-4,4'-bi-1,3-benzodioxol)	27
2.4.8 SYNPHOS (6,6'-Bis(diphenylphosphino)-2,2',3,3'-tetrahydro-5,5'-bi-1,4-benzodioxin)	28
2.4.9 BICP (2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-bicyclopentan)	29
2.5 Achtring bildende Bisphosphanliganden	30
2.5.1 XANTPHOS (4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen)	30
2.5.2 DPEPHOS (Bis(2-diphenylphosphinophenyl)ether)	31
	vii

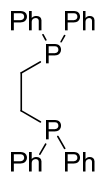
2.6	Ferrocenbasierte Bisphosphanliganden	33
2.6.1	D ⁱ PPF (1,1'-Bis(di- ⁱ propylphosphino)ferrocen)	33
2.6.2	PPF-P ^t Bu ₂ (1-(2-(Diphenylphosphino)-ferrocenyl)-ethyl-di- ^t butylphosphan)	34
2.7	Der bidentate P,N-Ligand DPPMP (2-[(Diphenylphosphino)methyl]pyridin)	35
2.8	Strukturdiskussion der Neutralkomplexe	37
2.9	Zusammenfassung	39
3	Untersuchung der Bildungssequenz μ_2-chloro-verbrückter Rhodium(I)-Zweikernkomplexe	42
3.1	Einführung	42
3.2	Quantifizierung der klassischen Bildungssequenz	43
3.3	Fünffach koordinierte Rhodiumkomplexe	46
3.3.1	Quantifizierung der Gleichgewichte	51
3.3.2	Rolle der fünffach koordinierten Komplexe in der Bildungssequenz der dimeren Neutralkomplexe [Rh(Bisphosphan)(μ_2 -Cl)] ₂	56
3.4	Bildung von monomeren kationischen Komplexen aus zweikernigen neutralen Vorstufen	58
3.5	Zusammenfassung	65
4	Rhodiumkomplex katalysierte Addition von Carbonsäuren an terminale Alkine	68
4.1	Einführung	68
4.2	Z-selektive <i>anti</i> -Markovnikov Addition von Carbonsäuren an terminale Alkine	70
4.3	Mechanistische Untersuchungen zur propargylischen CH-Aktivierung	80
4.4	Zusammenfassung	93
5	Zusammenfassung	94
6	Anhang	96
6.1	Allgemeine Arbeitstechniken	96
6.2	Analysenmethoden	96
6.2.1	NMR-Spektroskopie	96
6.2.2	Röntgenkristallstrukturanalyse	96
6.2.3	Massenspektrometrie	97
6.2.4	Elementaranalyse	97
6.3	Übersicht der ³¹ P-NMR-Daten der untersuchten Komplexe	98
6.4	Synthese und Charakterisierung der Komplexe	101
6.5	Ergänzende Abbildungen und Tabellen	117

6.5.1	Ergänzende Abbildungen zu Kapitel 2	117
6.5.2	Ergänzende Abbildungen zu Kapitel 3	148
6.5.3	Ergänzende Abbildungen und Tabellen zu Kapitel 4	171
6.6	Kristallographische Daten	185
7	Literaturverzeichnis	199

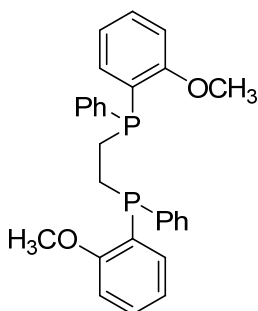
Abkürzungsverzeichnis

[A]	Konzentrationsangabe
acac	Acetylacetonat-Anion
COD	(Z,Z)-1,5-Cyclooctadien
COE	(Z)-Cycloocten
COSY	Zweidimensionale NMR-Spektroskopie
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
dd	Doppeldublett
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EA	Elementaranalyse
GC	Gaschromatographie
HMQC	heteronucleare Korrelationsspektroskopie
<i>i</i>	iso
<i>J</i>	Kopplungskonstante
C _M	Mittelpunkt der Doppelbindung
m	Multiplett
NBD	Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien
NMR	nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanz)
<i>K_i</i>	Stabilitätskonstante
<i>k_i</i>	Geschwindigkeitskonstante
<i>k_i'</i>	Pseudogeschwindigkeitskonstante
ppm	parts per million
s	Singulett
t	Triplett
<i>t</i>	tertiär
THF	Terahydrofuran
UV	ultravioletter Bereich des elektromagnetischen Spektrums, etwa 100 bis 380 nm
Vis	sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums, etwa 380 bis 750 nm

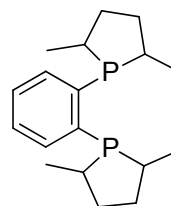
In der Arbeit verwendete Phosphanliganden



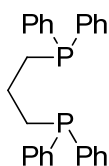
DPPE
1,2-Bis(diphenylphosphino)-
ethan



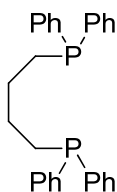
DIPAMP
1,2-Bis[(2-methoxyphenyl)-
phenylphosphino]ethan



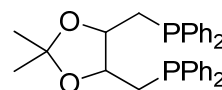
Me-DUPHOS
1,2-Bis(2,5-dimethyl-
phospholano)benzol



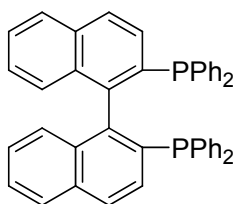
DPPP
1,3-Bis(diphenylphosphino)-
propan



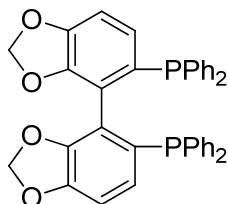
DPPB
1,4-Bis(diphenylphosphino)-
butan



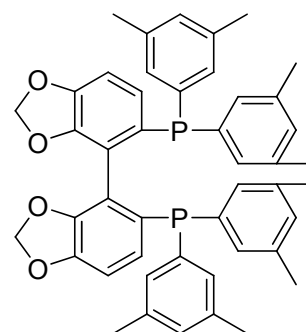
DIOP
4,5-Bis(diphenylphosphino)-
methyl)-2,2-dimethyl-1,3-
dioxalan



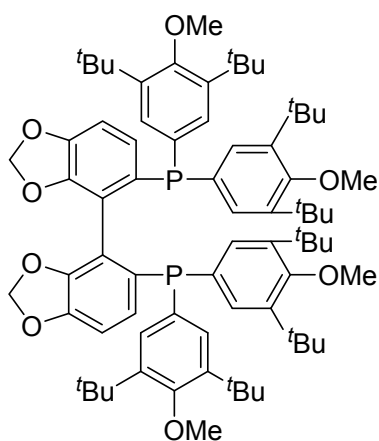
BINAP
2,2'-Bis(diphenylphosphino)-
1,1'-binaphthyl



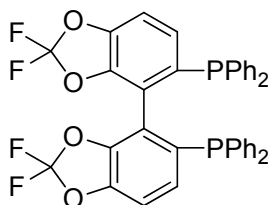
SEGPHOS
5,5'-Bis(diphenylphosphino)-
4,4'-bi-1,3-benzodioxol



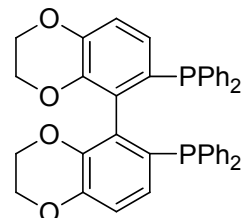
DM-SEGPHOS
5,5'-Bis[di(3,5-xylyl)phosphino]-
4,4'-bi-1,3-benzodioxol



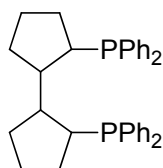
DTBM-SEGPBOS
5,5'-Bis[di(3,5-di-*t*-butyl-4-methoxyphenyl)phosphino]-4,4'-bi-1,3-benzodioxol



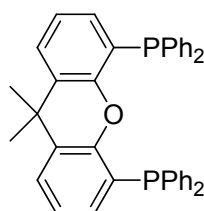
DIFLUORSPHOS
5,5'-Bis(diphenylphosphino)-2,2,2',2'-tetrafluoro 4,4'-bi-1,3-benzodioxol



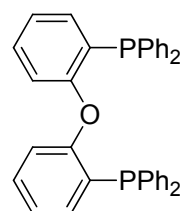
SYNPHOS
6,6'-Bis(diphenylphosphino)-2,2',3,3'-tetrahydro 5,5'-bi-1,4-benzodioxin



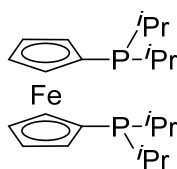
BICP
2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-bicyclopentane



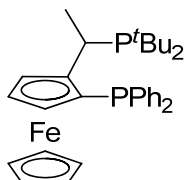
XANTPHOS
4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene



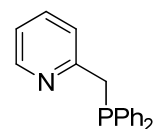
DPEPHOS
Bis(2-diphenylphosphino-phenyl)ether



D'PPF
1,1'- Bis(di-*i*-propylphosphino)ferrocene



PPF-P'Bu₂
1-(2-(Diphenylphosphino)-ferrocenyl)-ethyl-di-*t*-butylphosphane

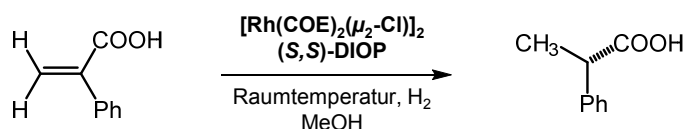


DPPMP
2-[(Diphenylphosphino)methyl]pyridine

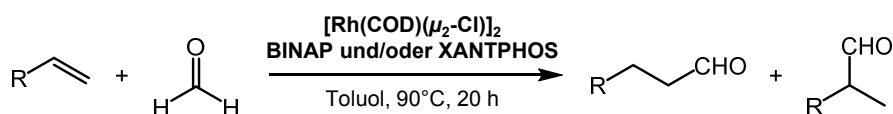
1 Einleitung

1.1 Verbrückte Rhodium(I)-Zweikernkomplexe als Katalysatorvorstufen in der homogenen Katalyse

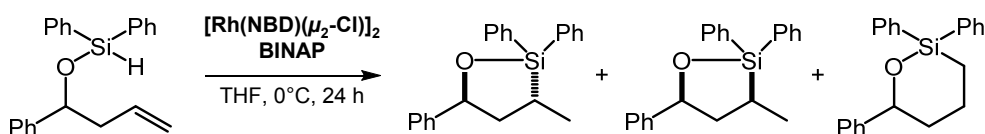
Neben kationischen Rhodiumkomplexen der allgemeinen Form $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diolefin})]^{\text{+i}}$ werden dimere Rhodium(I)-Neutralkomplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-X})]_2$ (X = Cl, Br, OH, OMe usw.) sehr häufig als Präkatalysatoren in der homogenen Katalyse eingesetzt. Beispiele hierfür sind die Hydrierung von prochiralen Olefinen, Schema 1,^[1] und Ketonen,^[2] die Ringöffnungsreaktionen von oxa- und azabicyclischen Alkenen,^[3] die Addition von Carbonsäuren an Alkine oder Allene,^[4] die CO-Gas freie Hydroformylierung^[5] und Carbonylierung, Schema 2,^[6] die Isomerisierung von Olefinen,^[7] Cycloadditionen,^[8] sowie Kupplungsreaktionen von Aldehyden und Allenen,^[9] die intramolekulare Hydrosilylierung, Schema 3,^[10] und die intramolekulare Akylierung von Biarylcarbonsäuren,^[11] um nur eine Auswahl zu nennen.



Schema 1. Asymmetrische Hydrierung von prochiralen Olefinen nach *Kagan et al.*^[1e]



Schema 2. CO-Gas freie Carbonylierung von terminalen Alkenen mit Formaldehyd nach *Morimoto et al.*^[6a]

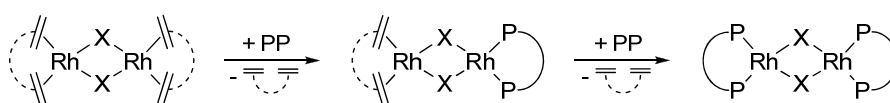


Schema 3. Intramolekulare Hydrosilylierung von Alkenen nach *Jeon et al.*^[10]

ⁱ Üblicherweise werden die Diolefine COD und NBD, gelegentlich aber auch die Monoolefine COE oder Ethylen eingesetzt.

Die für die Katalyse eingesetzten neutralen zweikernigen Rhodiumkomplexe sind, bis auf wenige Ausnahmen wie beispielsweise $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-OH})]_2$, nicht kommerziell verfügbar und werden deshalb in der Regel aus den entsprechenden Olefinkomplexen durch Umsetzung mit einem bidentaten Chelatliganden, meist einem Bisphosphan, *in situ* generiert. Das bedeutet der Präkatalysator wird im Reaktionsgemisch, also erst am „Ort des Geschehens“ gebildet.

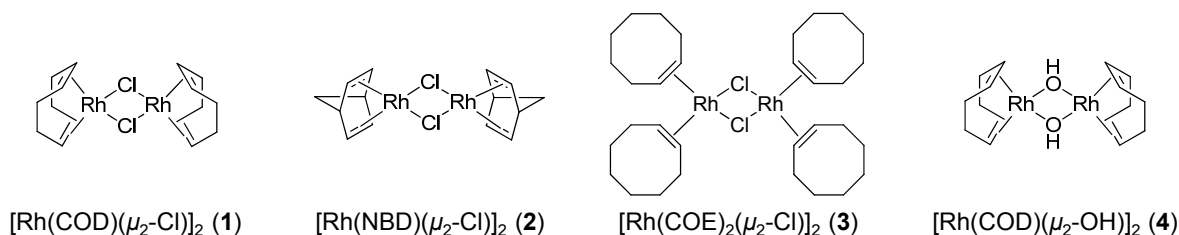
Die *in situ* Gemische enthalten dementsprechend eine Rhodium(I)-Olefinvorstufe sowie den gewünschten Chelatliganden. Die übliche Vorstellung des stufenweise ablaufenden Ligandenaustausches zum gewünschten Präkatalysator $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-X})]_2$ über die Bildung eines Intermediates des Typs $[(\text{Diolefin})\text{Rh}(\mu_2\text{-X})_2\text{Rh}(\text{Bisphosphan})]$ ist in Schema 4 dargestellt.



Schema 4. Allgemeine Vorstellung des stufenweisen Ligandenaustausches zum Präkatalysator $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-X})]_2$.

Als Rhodium(I)-Olefinvorstufen bieten sich verschiedene Komplexe an. Die erste μ_2 -chloroverbrückte, olefinische Rhodiumvorstufe wurde bereits in den 1950er Jahren von *Chatt* und *Venanzi* synthetisiert.^[12] Es handelte sich um den COD-Komplex $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$, welcher sich als sehr stabil erwies und wahrscheinlich deshalb am häufigsten verwendet wird. Anfang der 1960er Jahre gelang *Ibers* und *Snyder* die Röntgenkristallstrukturanalyse.^[13]

Darüber hinaus werden für die *in situ* Synthese ebenfalls die dimeren Rhodium(I)-Neutralkomplexe $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$, $[\text{Rh}(\text{COE})_2(\mu_2\text{-Cl})]_2$ sowie $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-OH})]_2$ häufig eingesetzt, Schema 5.

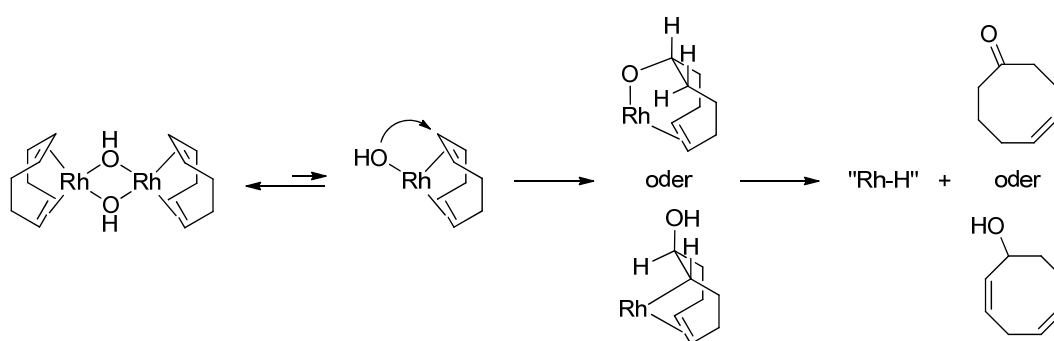


Schema 5. In der Arbeit verwendeten Rhodium(I)-Olefinvorstufen.

Während die COD-Vorstufe (**1**) als Feststoff sowie in Lösung gegenüber Luft als sehr stabil gilt, ähnlich wie auch der NBD-Komplex (**2**), ist die COE-Vorstufe (**3**) als Feststoff nur mäßig stabil und in Lösung wenig beständig.^[14] Preislich liegen die Diolefin-Vorstufen (**1**) und (**2**) um ca. 100 €/mmol, der COE-Komplex (**3**) sowie der μ_2 -hydroxy-verbrückte Komplex (**4**) sind

mit jeweils ca. 180 €/mmol deutlich teurer.ⁱⁱ Zu den typischerweise verwendeten Komplexen zählt ebenfalls die Ethylen-Vorstufe $[\text{Rh}(\text{Ethylen})_2(\mu_2\text{-Cl})]_2$. Bei diesem sehr instabilen Komplex wird in der Regel empfohlen die Untersuchungen unter einer Ethylenatmosphäre durchzuführen.^[15] In der Praxis wird dies häufig nicht berücksichtigt.ⁱⁱⁱ

Der besonders in den letzten Jahren häufig für Katalysen eingesetzte μ_2 -hydroxy-verbrückte Komplex $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-OH})]_2$ (**4**) wurde kürzlich von *Baba et al.* bezüglich der Bildung von Hydridspezies eingehend untersucht.^[16] Aus den Arbeiten geht hervor, dass diese auch ohne Anwesenheit einer externen Hydridquelle entstehen können. Demnach ist die Oxidation des koordinierten COD durch die verbrückende OH-Gruppe möglich, als Konsequenz entsteht eine Rhodium(I)-Hydridspezies, Schema 6. Die Ergebnisse mit der μ_2 -hydroxy-verbrückten Vorstufe (**4**) sind also unter Berücksichtigung dieser Fakten zu bewerten.



Schema 6. Bildung einer Rhodium-Hydrid Spezies aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-OH})]_2$ nach *Baba et al.*^[16]

Der erste *bidentate* chirale Phosphanligand DIOP wurde von *Kagan et al.* entwickelt.^[1d,e] Im Vergleich zu den Katalysatoren vom *Wilkinson*-Typ,^[17] welche monodentate Phosphanliganden enthalten, gelang mit DIOP als Ligand beispielsweise eine entscheidende Verbesserung bei der Hydrierung von prochiralen Olefinen. Kurz darauf wurde von *Knowles et al.* DIPAMP,^[18] ein chirales Analogon von DPPE, beschrieben und erfolgreich für die industrielle L-DOPA Synthese eingesetzt.^[19] Für diese Überführung erhielt *Knowles* 2001 den Nobelpreis für Chemie.^[20]

Ein Vorteil der bidentaten Liganden ist die eingeschränkte Flexibilität. Mit dem axial chiralen BINAP gelang *Noyori et al.* die Darstellung eines bis heute erfolgreich für die Katalyse eingesetzten Liganden.^[21] Zunächst erwies sich für die Hydrierung von prochiralen Olefinen der kationische Rh(I)-BINAP Komplex $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{BINAP})]^+$ als geeignet. Mit den später entwickelten Ru(II)-BINAP Komplexen konnten die Enantioselektivitäten besonders für die Ketonhydrierung noch erheblich gesteigert werden, wofür *Noyori* ebenfalls mit dem

ⁱⁱ Die aktuellen Preise beziehen sich auf die Angaben von Strem Chemicals, Inc. 2014.

ⁱⁱⁱ Aufgrund der geringen Stabilität wird dieser Komplex bei den systematischen Betrachtungen in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

Nobelpreis für Chemie geehrt wurde.^[22] BINAP gehört zu den erfolgreichsten Liganden in der asymmetrischen Katalyse und zählt aus diesem Grund zu den sogenannten „privilegierten Liganden“.^[23]

Basierend auf dem aussichtsreichen Strukturprinzip von BINAP wurden zahlreiche weitere Liganden entwickelt, beispielsweise SEGPHOS und Derivate von der Firma Takasago.^[24]

Zu den „privilegierten Liganden“ zählen ebenfalls die von *Burk et al.* 1990 entwickelten DUPHOS-Derivate.^[25] In diesem Zusammenhang sind ergänzend auch die in den 1990er Jahren von der Firma Solvias entwickelten C_1 -symmetrischen, ferrocenbasierten JOSIPHOS-Liganden hervorzuheben.^[26]

Bis heute wurden mehrere Tausend achirale und chirale Phosphanliganden mit unterschiedlichsten sterischen Ansprüchen und elektronischen Eigenschaften entwickelt.^[27]

Trotz der großen Zahl an möglichen Phosphanliganden und der häufigen Anwendung in der Katalyse gibt es bisher kaum systematische Untersuchungen zur *in situ* Generierung von dimeren neutralen Rhodiumkomplexe $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-X})]_2$ aus einer Olefin-Vorstufe mit Phosphanliganden.

Im Zusammenhang mit dem sogenannten „Halogenaustauschprotokoll“, welches von *Lautens et al.* im Rahmen der Ringöffnung von oxabicyclischen Alkenen zur Verbesserung der Selektivität entwickelt wurde,^[3c,d] konnte *Preetz* im Rahmen ihrer Promotion bereits zeigen,^[28] dass mit der verwendeten COD-Vorstufe (**1**) und dem typischerweise eingesetzten achiralen Liganden DPPF (1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen) im Verhältnis 1 : 2 in THF kein einheitliches Produkt entsprechend Schema 4 entsteht, sondern ein Gemisch verschiedener Rhodiumkomplexe vorliegt.^{iv}

Vertiefende Voruntersuchungen mit der COD-Vorstufe (**1**) im Rahmen meiner Diplomarbeit haben gezeigt, dass die *in situ* Technik zur Generierung von $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ nicht so problemlos abläuft, wie nach Schema 4 allgemein angenommen.^[29] Während beispielsweise für die Liganden BINAP und PPF- P^tBu_2 nachgewiesen werden konnte, dass sich der Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ quantitativ in THF bei Raumtemperatur darstellen lässt, erwies sich die *in situ* Technik für die weiteren fünf untersuchten Liganden DPPE, DIPAMP, Me-DUPHOS, DPPB sowie DIOP unter denselben Bedingungen als ungeeignet. Es entstehen Gemische aus mindestens drei Rhodium-Bisphosphan-Spezies, wie mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Die *in situ* Darstellung bei

^{iv} Auch in den folgenden zwei Schritten des Halogenaustauschprotokolls, der Zugabe des Silbersalzes AgBF_4 sowie der sich anschließenden Zugabe von Bu_4NI , ließ sich nur ein Komplexgemisch mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachweisen. Da schon vor der Iodid-Zugabe kein einheitliches Produkt vorlag, war solch ein Ergebnis zu erwarten.

Raumtemperatur in THF führt zum Beispiel im Fall von DPPE hauptsächlich (> 95 %) zu einem Niederschlag, der als literaturbekannte Verbindung $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ identifiziert werden konnte.^[28,30] Die erwartete Zielverbindung $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ ist zunächst nicht im Reaktionsgemisch enthalten! Bei einem weiteren Nebenprodukt handelt es sich um das Intermediat $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{DPPE})]$, welches im Rahmen meiner Diplomarbeit erstmals mittels Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnte. Orientierende Untersuchungen dieses *in situ* gebildeten Komplexbereiches mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie über einen Zeitraum von 16 Tagen haben gezeigt, dass sich die gewünschte Zielspezies $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ bei Raumtemperatur nur sehr langsam bildet. Es ist also anzunehmen, dass der Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{COD})(\text{Cl})_2]$ zwar sehr schnell entsteht (kinetisch kontrolliert), aber nicht dem thermodynamischen Endprodukt entspricht.

Mit DIPAMP und Me-DUPHOS als Liganden konnten ebenfalls analoge „Nebenprodukte“ beim Umsatz mit (1) in THF bei Raumtemperatur nachgewiesen werden.

Um die Ausbeuten des Zielkomplexes $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ zu erhöhen, wurde im Rahmen der Diplomarbeit begonnen, die Reaktionstemperatur sowie das Lösungsmittel zu variieren. Eine Möglichkeit die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten zu minimieren besteht darin, den Liganden bei niedrigen Temperaturen ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) zuzutropfen, um eine lokal erhöhte Konzentration zu verringern. Mit dieser Methode konnten die Ausbeuten für die Liganden DPPE, DIPAMP, Me-DUPHOS, DPPB und DIOP im Vergleich zum *in situ* Umsatz bei Raumtemperatur erhöht werden, es gelang jedoch nur $[\text{Rh}(\text{Me-DUPHOS})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ auf diesem Weg quantitativ darzustellen.

In Anlehnung an eine von *Bosnich et al.* beschriebene Methode, den Ligandenaustausch bei $125\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol durchzuführen,^[31] konnte $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ ausgehend von (1) quantitativ dargestellt, sowie die Molekülstruktur bestimmt werden. Für DIOP als Ligand ließ sich mit diesem Verfahren die Ausbeute an $[\text{Rh}(\text{DIOP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ von 35 % auf 90 % steigern.

Mit dem Liganden DPPB *in situ* umgesetzt mit der COD-Vorstufe (1) ergibt sich weder durch Variation der Temperatur ($-78\text{ }^\circ\text{C}$ bis $120\text{ }^\circ\text{C}$) noch durch Variation des Lösungsmittels (THF, Toluol) eine Erhöhung der Ausbeute des Zielkomplexes. Es lagen stets mindestens sechs Komplexe parallel vor. Durch den Einsatz von MeOH ließ sich zwar die Anzahl der Spezies auf drei verringern, der eigentliche Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{DPPB})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ konnte im ^{31}P -NMR-Spektrum jedoch nicht nachgewiesen werden. Es war hingegen ein Signalsatz detektierbar, der mit den Daten des kationischen Komplexes $[\text{Rh}(\text{DPPB})(\text{COD})]^+$ übereinstimmt. Dieses Phänomen ist für monodentate Phosphanliganden bereits lange bekannt,^[32] findet aber bei den bidentaten Bisphosphanliganden kaum Beachtung.

Das Lösungsmittel spielt offenbar bei der *in situ* Generierung der zweikernigen Rhodium(I)-Neutralkomplexe auch aus anderen Gründen eine wichtige Rolle. Wie aus der Literatur

bekannt ist, kommt es durch Lösen von $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ in CH_2Cl_2 zu einer oxidativen Addition des Lösungsmittels.^[33] Während der *in situ* Ligandenaustausch mit BINAP sowie PPF- P^iBu_2 ausgehend von der COD-Vorstufe (**1**) problemlos in CH_2Cl_2 durchgeführt werden konnte, erwies sich CH_2Cl_2 im Falle von DIPAMP und BICP als ungeeignet. Der zuvor isolierte und wieder in CH_2Cl_2 gelöste Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ ließ sich nach drei Tagen nicht mehr nachweisen. Wahrscheinlich ist auch hier eine Reaktion mit dem Lösungsmittel aufgetreten.

Anhand der Voruntersuchungen konnte also gezeigt werden, dass sich sehr viel häufiger als allgemein angenommen, unerwartete Komplexe bilden. Diese können als Gemisch, in einigen Fällen aber auch quantitativ vorliegen.

Dass verschiedene Komplexotypen Konsequenzen für die Katalyse haben, wurde bereits von Preetz am Beispiel der asymmetrischen Ringöffnung gezeigt.^[3b,34] Durch den Einsatz des kationischen Solvenskomplexes $[\text{Rh}(\text{PPF-}\text{P}^i\text{Bu}_2)(\text{THF})_2]\text{BF}_4$ anstelle des *in situ* generierten Katalysators aus der neutralen zweikernigen COD-Vorstufe (**1**) und PPF- P^iBu_2 als Ligand konnte für das Nucleophil MeOH die Reaktionszeit von ursprünglich 900 min auf 70 min sowie die Temperatur von 80 °C auf 50 °C reduziert und zudem die Enantioselektivität verbessert werden.

Ein weiteres Beispiel ist die Bildung von verschiedenen Reaktionsprodukten durch den Einsatz von verschiedenen Liganden, wie von Breit *et al.* für die Addition von Carbonsäuren an terminale Alkine gezeigt wird.^[4d] Bei der untersuchten Reaktion führt der Einsatz von DPEPHOS zu einem Allylester, während sich bei der gleichen Reaktion unter Verwendung von DPPMP als Ligand die entsprechenden Enolester als Hauptprodukt bilden. Erklärt wird dieses Phänomen mit dem unterschiedlichen Bisswinkel^[35] der Liganden und der Korrelation der Selektivität mit demselben.^[4d] Denkbar wäre aber auch, dass verschiedene Phosphanliganden lediglich zu verschiedenen Komplexotypen führen und auf diese Weise die verschiedenen Produktselektivitäten erzielt werden.

Die Frage nach der Ursache für die verschiedenen beobachteten Produktselektivitäten wird umso deutlicher, wenn man berücksichtigt, welches Potential in der propargylichen CH-Aktivierung steckt. Ein bemerkenswertes Beispiel ist die atomökonomische Synthese von Lactonen und Makrolactonen, die mit dem System $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]/\text{DPEPHOS}$ ohne stöchiometrische Zusätze von Reagenzien oder der Anwendung des Ziegler-Ruggli-Verdünnungsprinzips,^v direkt zugänglich sind.^[36]

^v Viele Makromoleküle werden in hoher Verdünnung synthetisiert, da die intramolekulare Reaktion unter diesen Bedingungen der intermolekularen Reaktion vorgezogen wird.

1.2 Zielstellung

Basierend auf den Voruntersuchungen, die bereits gezeigt haben, dass der *in situ* Ligandenaustausch mit der COD-Vorstufe (1) häufig nicht zu einem einheitlichen Ergebnis führt, sollen die in der Diplomarbeit begonnenen systematischen Untersuchungen fortgeführt werden. Zu diesem Zweck wird die Variationsbreite der verwendeten Bisphosphanliganden erweitert und auch der Einfluss verschiedener Olefin-Vorstufen auf den Ligandenaustausch systematisch untersucht. Darüber hinaus ist die Bedeutung des Lösungsmittels auf die Bildung der Komplexe von Interesse.

An ausgewählten Beispielen soll der Mechanismus der Bildung der Zielkomplexe $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ näher untersucht, sowie gegebenenfalls die Kinetik der Bildung bestimmt werden.

Der Einfluss der *in situ* generierten Katalysatorvorstufen auf das Ergebnis der Katalyse soll am Beispiel der Addition von Carbonsäure an Alkine gezeigt und darüber hinaus vertiefende mechanistische Untersuchungen durchgeführt werden.

2 *In situ* Darstellung von μ_2 -chloro-verbrückten Rhodium(I)-Zweikernkomplexen

2.1 Einführung

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, werden *in situ* generierte Rhodiumkomplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-X})]_2$ häufig als Katalysatorvorstufen verwendet.

Diese *in situ* Darstellung soll im vorliegenden Kapitel, in Fortführung meiner Diplomarbeit, systematisch unter Standardbedingungen^{vi} für die Bisphosphanliganden DPPE, DIPAMP, Me-DUPHOS, DPPP, DPPB, DIOP, BINAP, SEGPHOS, DM-SEGPHOS, DTBM-SEGPHOS, DIFLUORPHOS, SYNPHOS, BICP, XANTPHOS, DPEPHOS, DⁱPPF, PPF-P^tBu₂ sowie für den P,N-Liganden DPPMP, untersucht werden.^{vii} Mit den verwendeten Ausgangskomplexen $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (1), $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (2), $[\text{Rh}(\text{COE})_2(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (3) sowie $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-OH})]_2$ (4), Schema 5, wird vor allem der Einfluss des *Olefins* der Rhodiumvorstufe und des *Lösungsmittels* auf das Ergebnis des Ligandenaustausches geprüft.^{viii} Die entstehenden Komplexe werden mittels ³¹P- und ¹H-NMR-Spektroskopie^{ix} und in vielen Fällen ebenfalls durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Referenz [37] zusammenhängend veröffentlicht.

2.2 Fünfring bildende Bisphosphanliganden

2.2.1 DPPE (1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan)

Der achirale Bisphosphanligand DPPE, welcher mit Rhodium einen fünfgliedrigen Ring bildet, wird häufig für Testzwecke eingesetzt und gehört somit bei vielen Katalysen zu den für Voruntersuchungen verwendeten Liganden.

^{vi} Unter Standardbedingungen werden, sofern nicht anders angegeben, im Rahmen dieser Arbeit folgende Bedingungen verstanden: $[\text{Rh}(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-X})]_2$: Bisphosphan = 1 : 2, Raumtemperatur, Normaldruck, $\eta_{[\text{Rh}]} = 0.01$ mmol, 1.0 ml Lösungsmittel.

^{vii} Die Liganden sind nach Ringgröße und den koordinierten Atomen geordnet.

^{viii} Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wird überprüft, indem das Experiment mindestens zwei Mal durchgeführt wird.

^{ix} Die NMR-Spektren werden in der Regel zwischen 6 und 24 Stunden nach der Synthese gemessen. Von ausgewählten Beispielen werden die Reaktionslösungen zu einem späteren Zeitpunkt erneut NMR-spektroskopisch untersucht. Wenn nicht angegeben, sind keine Änderungen zu beobachten, so dass für die gewählten experimentellen Bedingungen von einem thermodynamisch determinierten Endzustand ausgegangen wird.

In den eigenen Vorarbeiten konnte bereits gezeigt werden, dass man als Ergebnis des *in situ* Umsatzes der COD-Vorstufe (**1**) mit DPPE als Bisphosphanligand in THF unter Standardbedingungen zunächst nicht den gewünschten Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ erhält, sondern hauptsächlich das Komplexbgemisch $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{COD})(\text{Cl})_2]$. Dieses fällt als feiner, gelber Niederschlag aus und enthält etwa 95 % der eingesetzten Rhodiummenge.^x In Lösung liegt das Intermediat $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{DPPE})]$ vor.^[29] Als Referenz wurde dieses gezielt durch unterstöchiometrische Umsetzung von (**1**) mit DPPE in THF im Verhältnis 1 : 1 dargestellt und durch Ausfällen mit *n*-Hexan isoliert.

Für vertiefende Untersuchungen wird dieser Komplex erneut in THF gelöst. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist das Intermediat nur zu 95 % nachweisbar, Abbildung A 1.^{xi,xii} Wie aus dem ^1H -NMR-Spektrum ermittelt werden kann, liegen dementsprechend der Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ und die COD-Vorstufe (**1**) im etwa gleichen Verhältnis vor, Abbildung A 2. Das Intermediat $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{DPPE})]$ kann zusätzlich über die chemische Verschiebungen der olefinischen Protonen des koordinierten COD im ^1H -NMR-Spektrum, welche sich von denen des Ausgangskomplexes (**1**) unterscheiden, zugeordnet werden.

Ähnlich wie mit der COD-Vorstufe (**1**) führt die *in situ* Darstellung von $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ ausgehend vom NBD-Komplex (**2**) in THF unter Standardbedingungen ebenfalls zu einem Niederschlag, bei dem es sich offenbar um $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{NBD})(\text{Cl})_2]$ handelt. Entsprechend dem COD-Analogon ist auch dieser Komplex in THF nur mäßig löslich. Der sich bildende Niederschlag entspricht etwa 10 % der eingesetzten Rhodiummenge und liegt somit, verglichen mit der COD-Vorstufe (**1**), zu einem deutlich geringeren Anteil vor. Wird der Niederschlag erneut in CH_2Cl_2 gelöst, lässt sich im ^{31}P -NMR-Spektrum der charakteristische Signalsatz des bekannten kationischen Komplexes $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2]^+$ belegen,^[38] Abbildung A 3. Im ^1H -NMR-Spektrum sind erwartungsgemäß die Signale des koordinierten NBD sowie des Liganden DPPE im Verhältnis 1 : 2 nachweisbar, Abbildung A 4.

Die überstehende Lösung setzt sich zu 89 % aus der Zielverbindung $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\mu_2\text{-Cl})]_2$, neben geringen Mengen des Intermediates $[(\text{NBD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{DPPE})]$ und der kationischen Spezies $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2]^+$ zusammen,^{xiii} Abbildung 1.

^x Der Niederschlag wird isoliert und nach dem Trocknen gewogen. Da dieser sehr fein ist und sich schlecht absetzt, ist die Bestimmung der tatsächlich als Niederschlag ausgefallen Menge Rhodiumkomplex ein Richtwert.

^{xi} Mit der Abkürzung „A“ vor der Abbildungsnummer werden ergänzende Darstellungen bezeichnet, welche sich im Anhang befinden.

^{xii} Die Ausbeute wird aus den Intensitäten der Signale im ^{31}P -NMR- beziehungsweise ^1H -NMR-Spektrum ermittelt.

^{xiii} Weitere Betrachtungen zu diesem Komplextyp finden sich in Kapitel 3.4.

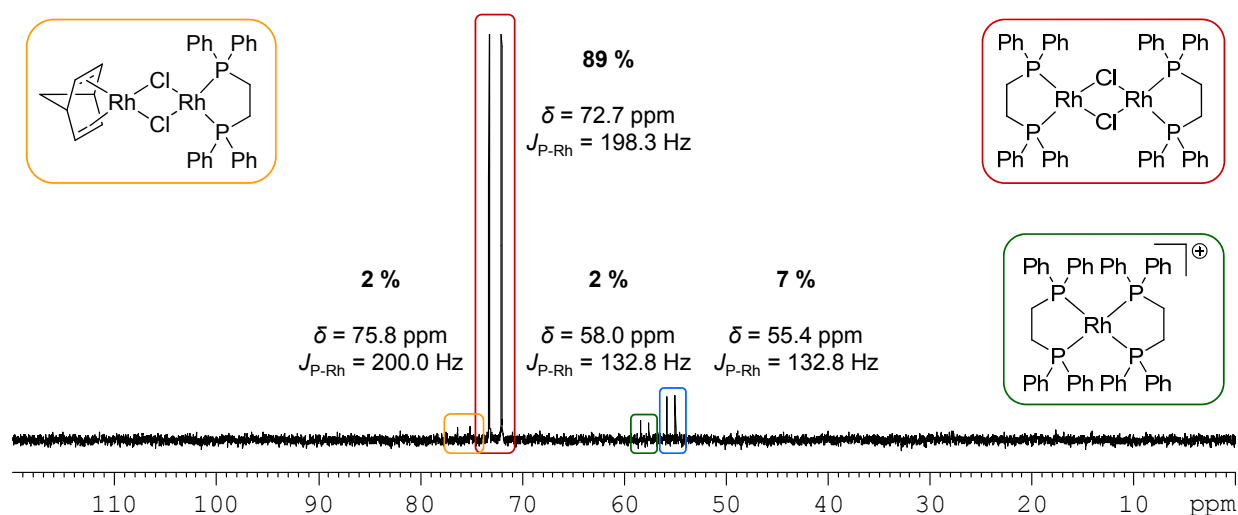


Abbildung 1. ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung des *in situ* Gemisches aus der NBD-Vorstufe (2) und DPPE in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.^{xiv}

Der *in situ* durchgeführte Ligandenaustausch mit der COE-Vorstufe (3) führt unter Standardbedingungen hauptsächlich zu $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\mu_2\text{-Cl})_2]$, Abbildung A 5. Es entsteht kein Niederschlag, somit ist die durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie ermittelte Ausbeute von 84 % an Zielkomplex die höchste. Folglich ist der COE-Komplex (3), zumindest bei Raumtemperatur, deutlich besser für die *in situ* Umsetzung geeignet als die COD-Vorstufe (1) beziehungsweise die NBD-Vorstufe (2).

Als ungeeignet erweist sich dagegen die μ_2 -hydroxy-verbrückte COD-Vorstufe (4). Unter Standardbedingungen entsteht laut ^{31}P -NMR-Spektrum ein Gemisch aus bisher unbekannten Spezies, Abbildung A 6. Die gewünschte Zielspezies $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\mu_2\text{-OH})_2]$ lässt sich, anhand der in der Literatur angegebenen ^{31}P -NMR-Daten für diesen Komplex,^[39] auf diesem Weg lediglich mit einer Ausbeute von maximal 4 % nachweisen.

Eigene Untersuchungen zeigen, dass bereits der Ausgangskomplex $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-OH})_2]$ (4) in Lösung kein einheitliches ^1H -NMR-Spektren ergibt. In THF als Lösungsmittel scheinen mindestens zwei Komplexe nebeneinander vorzuliegen, Abbildung A 7. Wird CH_2Cl_2 verwendet, können im ^1H -NMR-Spektrum anhand der olefinischen Protonen von COD drei Spezies in Lösung nachgewiesen werden, Abbildung A 8. Anscheinend ist die bereits in Schema 6 gezeigte mögliche Bildung eines Hydrid-Komplexes für die unbefriedigenden Ergebnisse mitverantwortlich.

2.2.2 DIPAMP (1,2-Bis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphino]ethan)

Ein häufig in der homogenen Katalyse eingesetzter Ligand ist DIPAMP, ein chirales Analogon von DPPE.^[18] Wie schon in der Einleitung dargestellt, führt die Umsetzung der COD-Vorstufe

^{xiv} Gleiche Rhodiumkomplex-Typen werden kapitelweise mit einheitlichen Farben gekennzeichnet.

(1) mit DIPAMP in THF unter Standardbedingungen nicht quantitativ zum erwarteten Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$, vergleichbar mit DPPE als Ligand. In Lösung ließen sich das Intermediat $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{DIPAMP})]$, eine kationische Spezies $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2]^+$ sowie die erwartete Zielverbindung $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$, letztere allerdings nur zu etwa 5 %, nachweisen.^[29]

Ähnlich wie mit DPPE als Ligand bildet sich beim *in situ* Ligandenaustausch in THF unter Standardbedingungen ein Niederschlag, der dem Komplex $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ entspricht. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 2 dargestellt.^{xv}

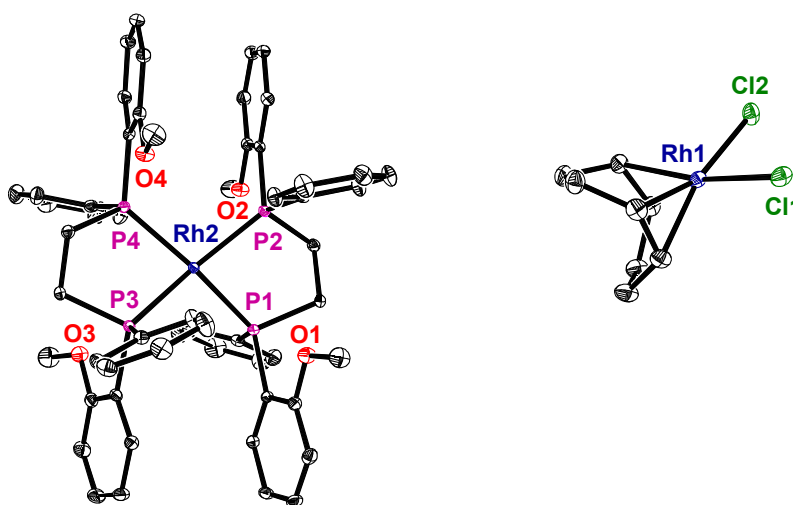


Abbildung 2. Molekülstruktur von $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$; ORTEP-Darstellung, die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A 7 aufgeführt.

Sowohl das Kation, als auch das Anion sind jeweils literaturbekannt. Die Kopplung und Verschiebung der Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum stimmen mit den Angaben für $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2]^+$ in Referenz [40] überein. Das im Anion koordinierte COD ist im ^1H -NMR-Spektrum nachweisbar, Abbildung A 9. Obwohl auch dieser Komplex unter den gewählten Bedingungen zum Teil ausfällt, scheint dieser besser löslich als die entsprechende DPPE-Verbindung.

Die NBD- (2), COE- (3) sowie μ_2 -hydroxy-verbrückte Vorstufe (4) jeweils umgesetzt mit DIPAMP in THF unter Standardbedingungen führen zu ähnlichen Ergebnissen wie der Ligandenaustausch mit dem COD-Komplex (1), Abbildung A 10 bis Abbildung A 12. Die Zielverbindung $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ wird nur bis maximal 9 % erhalten, während der

^{xv} Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle werden in der Regel durch Übersichten der gelösten Komplexe mit einem unpolaren Lösungsmittel (meistens *n*-Hexan oder Et_2O) erhalten. Die jeweils konkreten Bedingungen sind im experimentellen Teil (Kapitel 6.4) beschrieben.

Komplex mit dem Kation $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2]^+$ zwischen 81 % und 94 % im jeweiligen ^{31}P -NMR-Spektrum nachweisbar ist und folglich mit allen vier Vorstufen den Hauptbestandteil bildet. Auch durch die Verwendung von MeOH als Lösungsmittel resultiert keine Verbesserung der Ausbeute an $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$. Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann dagegen, nach dem *in situ* Umsatz der COD-Vorstufe (**1**) mit DIPAMP unter Standardbedingungen, neben der beschriebenen kationischen Spezies mit zwei Bisphosphanliganden $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2]^+$ zu 88 % der literaturbekannte kationische Komplex $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{COD})]^+$ nachgewiesen werden,^{xiii} Abbildung A 13.^[41]

2.2.3 Me-DUPHOS (1,2-Bis(2,5-dimethylphospholano)benzol)

Bei dem von *Burk et al.* 1990 publizierten Me-DUPHOS befindet sich die Chiralität nicht mehr wie beim DIPAMP am Phosphor, sondern am Kohlenstoff des Phospholanringes.^[25]

Durch die Vorarbeiten im Rahmen der Diplomarbeit hat sich herausgestellt, dass der Ligandenaustausch mit der COD-Vorstufe (**1**) unter Standardbedingungen den μ_2 -chloro-verbrückten Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{Me-DUPHOS})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ nicht in quantitativer Ausbeute, sondern nur zu 74 % ergibt.^{xvi} Bei der zweiten Spezies, welche zu 23 % vorliegt, handelt es sich um den kationischen Komplex $[\text{Rh}(\text{Me-DUPHOS})_2]^+$. In Spuren lässt sich ebenfalls das Intermediat $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{Me-DUPHOS})]$ nachweisen.^[29]

Der Umsatz der NBD-Vorstufe (**2**) mit Me-DUPHOS als Ligand führt zu einem ähnlichen Ergebnis, wie schon mit der COD-Vorstufe (**1**) gezeigt wurde. Zu 56 % entsteht der gewünschte Zweikernkomplex, Abbildung A 15. Mit der COE-Vorstufe (**3**) erhält man durch den *in situ* Ligandenaustausch den Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{Me-DUPHOS})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ mit einer Ausbeute von 82 %, im Vergleich zu (**1**) und (**2**) sind dies die besten Ergebnisse, Abbildung A 16. In allen drei Fällen lässt sich im ^{31}P -NMR-Spektrum die Bildung der monomeren kationischen Rhodiumspezies $[\text{Rh}(\text{Me-DUPHOS})_2]^+$, deren Anteil jeweils zwischen 12 % und 41 % liegt, nachweisen. Diese unerwünschte Nebenreaktion lässt sich unterdrücken, indem der Ligand sehr langsam und bei niedrigen Temperaturen (ca. $-78\text{ }^\circ\text{C}$) zum Ausgangskomplex gegeben wird.^[29]

Bei der Verwendung der μ_2 -hydroxy-verbrückten COD-Vorstufe (**4**) erweist sich die *in situ* Prozedur, wie zuvor mit DPPE als Ligand gezeigt, als sehr ineffektiv. Neben einer Reihe unbekannter Spezies wird $[\text{Rh}(\text{Me-DUPHOS})(\mu_2\text{-OH})_2]$ nur zu 39 % gebildet, Abbildung 3.^{xvii}

^{xvi} $[\text{Rh}(\text{Me-DUPHOS})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ ist wie andere dinukleare Rhodiumkomplexe überraschenderweise sehr oxidationsfindlich. Selbst als *Feststoff* ist der Ligand bereits zu 24 % oxidiert wenn er 10 min der Luft ausgesetzt wird.^[29] Die Lösungen sind entsprechend empfindlicher.

Zu Vergleichszwecken wird auch der kationische Komplex $[\text{Rh}(\text{Me-DUPHOS})(\text{COD})]\text{BF}_4$ als Feststoff 60 min der Luft ausgesetzt und anschließend ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. In diesem Fall ist *kein* oxidierte Ligand nachweisbar, Abbildung A 14.

^{xvii} Die Zuordnung erfolgt über die ^{31}P -NMR-Daten des $\mu_2\text{-Cl}$ -verbrückenden Analogon.

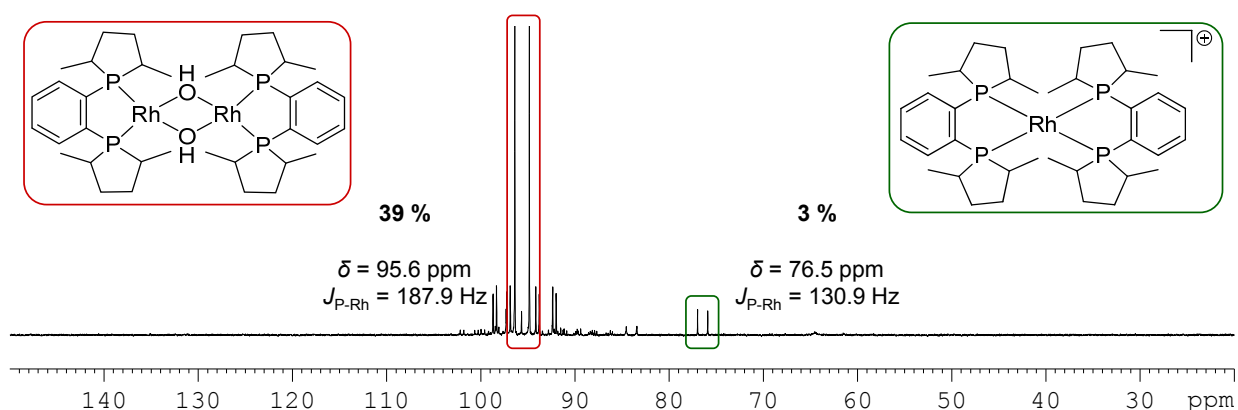


Abbildung 3. ^{31}P -NMR-Spektrum des Gemisches aus μ_2 -hydroxy-verbrückter COD-Vorstufe (**4**) und Me-DUPHOS in THF-d_8 unter Standardbedingungen.

2.3 Sechsring bildende Bisphosphanliganden

2.3.1 DPPP (1,3-Bis(diphenylphosphino)propan)

In den letzten Jahren erwies sich der Einsatz des achiralen Bisphosphanliganden DPPP, *in situ* umgesetzt mit der COD-Vorstufe (**1**), für die intramolekulare Variante der Pauson-Khand-Reaktion als erfolgreich.^[5,6b,42]

Als Ergebnis der Reaktion von (**1**) mit DPPP in THF unter Standardbedingungen sind im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Dubletts in etwa gleicher Intensität sichtbar, Abbildung A 17. Neben der bekannten Zielverbindung $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ ^[43] deren Molekülstruktur im Rahmen dieser Arbeit erstmals bestimmt wird, Abbildung 4 links, hat sich eine zweite, zunächst unbekannte Spezies gebildet.

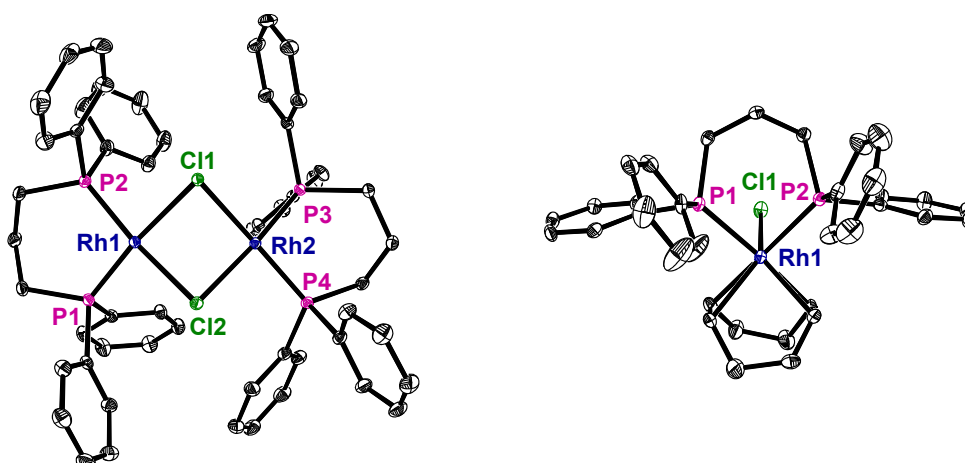


Abbildung 4. Molekülstruktur von $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (links) sowie $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$ (rechts); ORTEP-Darstellung, die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A 5 und Tabelle A 9 aufgeführt.

Aus einer analog hergestellten Reaktionslösung können bei 5 °C Kristalle isoliert und durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden, Abbildung 4 rechts. Es handelt sich überraschenderweise um einen *monomeren fünffach koordinierten Neutralkomplex*, der den Bisphosphanliganden, das Diolefin sowie Chlor als Liganden enthält.^{xviii}

Das *in situ* generierte Komplexgemisch aus $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ und $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$ enthält weiterhin freies COD, Abbildung A 18, welches prinzipiell noch koordinieren kann.

Um zu prüfen, ob das im fünffach koordinierten Komplex gebundene COD durch DPPP ausgetauscht werden kann, erfolgt die Zugabe von weiterem Bisphosphanliganden. Es bildet sich der kationische Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPP})_2]^+$, vermutlich mit Chlorid als Anion, Abbildung A 19. Der fünffach koordinierte Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$ lässt sich demzufolge mit DPPP weiter umsetzen, das Chlorid koordiniert nun jedoch nicht mehr. Darüber hinaus ist auch der ursprünglich vorhandene zweikernige Neutralkomplex nicht mehr im ^{31}P -NMR-Spektrum nachweisbar. Offenbar bildet sich aus diesem ebenfalls die monomere kationische Spezies $[\text{Rh}(\text{DPPP})_2]^+$.

Der *in situ* Umsatz von $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**2**) mit dem achiralen DPPP in THF unter Standardbedingungen führt, anders als im Fall der entsprechenden COD-Vorstufe (**1**), quantitativ zum fünffach koordinierten Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{NBD})\text{Cl}]$, Abbildung 5. Aus dieser Reaktionslösung lassen sich röntgenfähige Kristalle isolieren, deren Molekülstruktur ebenfalls in Abbildung 5 dargestellt ist.^{xix}

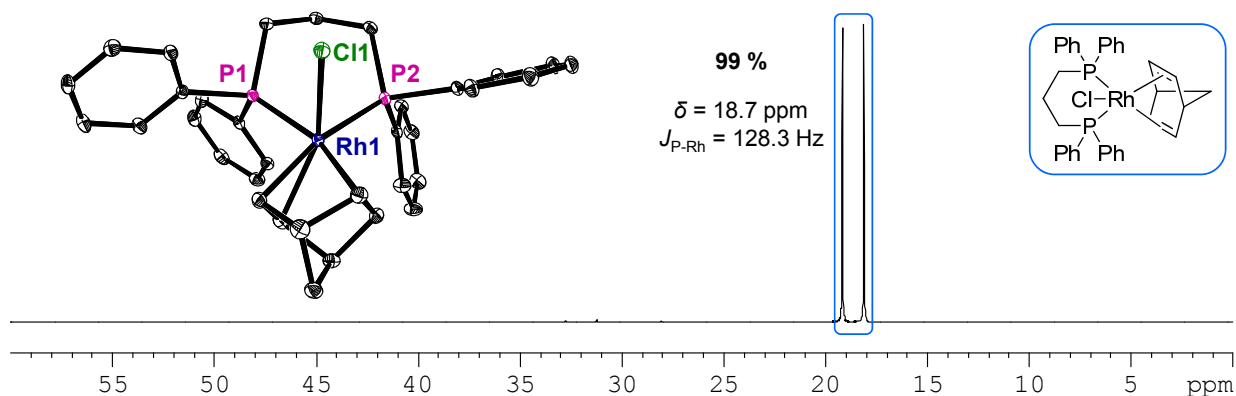


Abbildung 5. ^{31}P -NMR-Spektrum des *in situ* Reaktionsgemisches aus $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**2**) und DPPP in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen sowie die Molekülstruktur von $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{NBD})\text{Cl}]$; ORTEP-Darstellung, die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A 9 aufgeführt.

^{xviii} Eine ausführliche Diskussion zur Bildung dieses Komplextyps, welcher auch bei anderen Liganden während des *in situ* Umsatzes auftritt, erfolgt in Kapitel 3.3.

^{xix} Um zu prüfen, ob die Molekülstruktur des Kristalls auch in Lösung vorliegt, müsste dieser bei sehr tiefen Temperaturen gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht werden. Aus Kapazitätsgründen erfolgt dies jedoch nur in Ausnahmefällen.

Mit dem COE-Komplex (**3**) bildet sich unter Standardbedingungen zu 98 % das eigentlich erwartete Zielprodukt $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$, Abbildung 6.

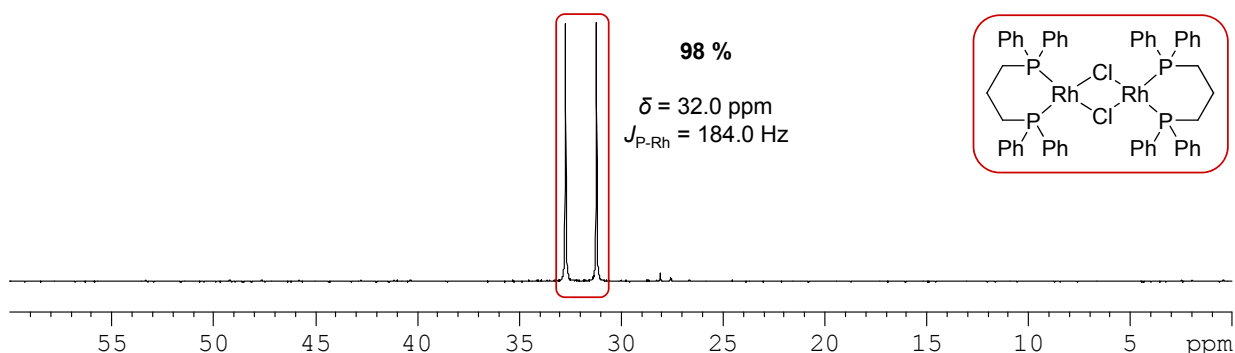


Abbildung 6. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung des *in situ* Ligandenaustausches von $[\text{Rh}(\text{COE})_2(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**3**) mit DPPP in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

Wird DPPP in THF im *Unterschuss* zum COE-Komplex (**3**) zugesetzt ((**3**) : DPPP = 1 : 1) erhält man laut ^{31}P -NMR-Spektrum scheinbar keinen vollständigen Umsatz, Abbildung A 20. Die Bildung von Endprodukt $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (3 %) sowie die Abwesenheit von freiem Liganden sprechen jedoch für einen stufenweisen Austausch der Diolefinliganden gemäß Schema 4.^{xx}

Mit der μ_2 -hydroxy-verbrückten Vorstufe (**4**) bildet sich der neutrale Zweikernkomplex $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-OH})]_2$ unter Standardbedingungen zu maximal 17 %, Abbildung A 21.

2.4 Siebenring bildende Bisphosphanliganden

2.4.1 DPPB (1,4-Bis(diphenylphosphino)butan)

Der achirale Bisphosphanligand DPPB wird häufig der Reaktion mit DPPE sowie DPPP gegenübergestellt, um den Einfluss des Bisswinkels und die Flexibilität des Rückgrats zu diskutieren.^[44] Die Darstellung von $[\text{Rh}(\text{DPPB})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ ausgehend vom COD-Komplex (**1**) erfolgt in der Literatur^[45] im Allgemeinen nach *Bosnich et al.*^[31] Überraschenderweise wird der eigentlich erwartete Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPB})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ bei der *in situ* Umsetzung der COD-Vorstufe (**1**) mit DPPB in THF oder Toluol bei verschiedenen Temperaturen unter Standardbedingungen nur in Spuren erhalten! Es entstehen mehrere bisher unbekannte Spezies.^[29]

Die Wiederholung des Ligandenaustausches mit der NBD-Vorstufe (**2**) führt dagegen in THF unter Standardbedingungen quantitativ zu nur einer Spezies. Bei dieser handelt es sich jedoch

^{xx} Am Beispiel des Liganden BINAP werden die Zusammenhänge in Kapitel 3.2 ausführlicher untersucht.

ebenfalls nicht um die eigentliche Zielverbindung $[\text{Rh}(\text{DPPB})(\mu_2\text{-Cl})]_2$, sondern um den monomeren fünffach koordinierten Neutralkomplex $[\text{Rh}(\text{DPPB})(\text{NBD})\text{Cl}]$.^{xviii} Das entsprechende ^{31}P -NMR-Spektrum des *in situ* Reaktionsgemisches sowie die Molekülstruktur sind in Abbildung 7 dargestellt.

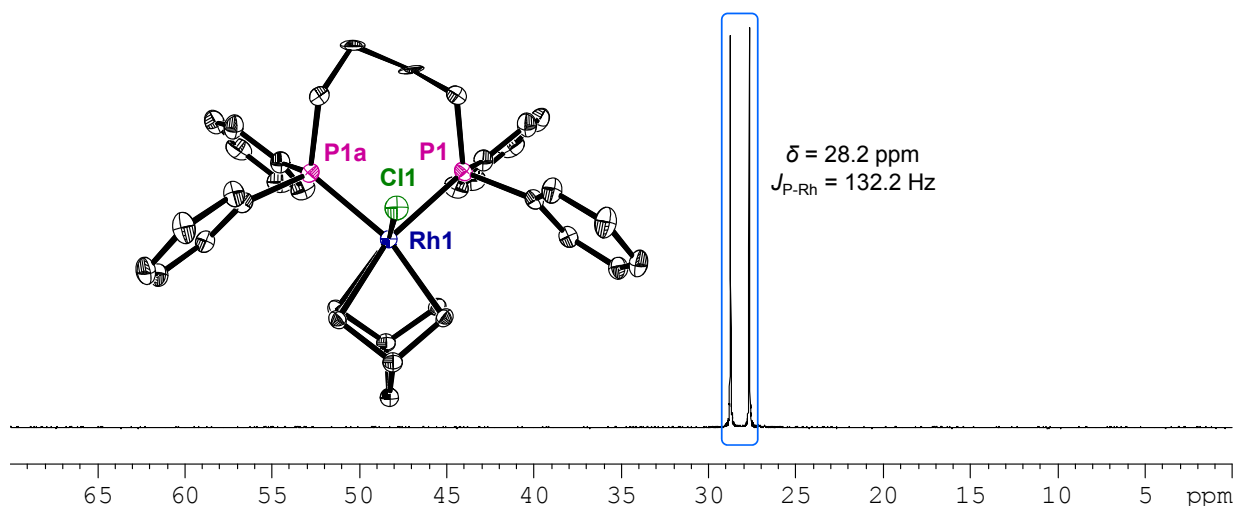


Abbildung 7. ^{31}P -NMR-Spektrum des *in situ* Reaktionsgemisches aus $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**2**) und DPPB in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen sowie die Molekülstruktur von $[\text{Rh}(\text{DPPB})(\text{NBD})\text{Cl}]$; ORTEP-Darstellung, die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A 9 aufgeführt.

Die fünffach koordinierte Spezies $[\text{Rh}(\text{DPPB})(\text{COD})\text{Cl}]$ wurde von *Leitner et al.* als Intermediat für die katalytische Hydrierung von CO_2 zu Ameisensäure mit neutralen Rh-Komplexen diskutiert.^[46]

Erst mit dem COE-Komplex (**3**) bildet sich unter Standardbedingungen der erwartete Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPB})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ zu 99 %, Abbildung 8.

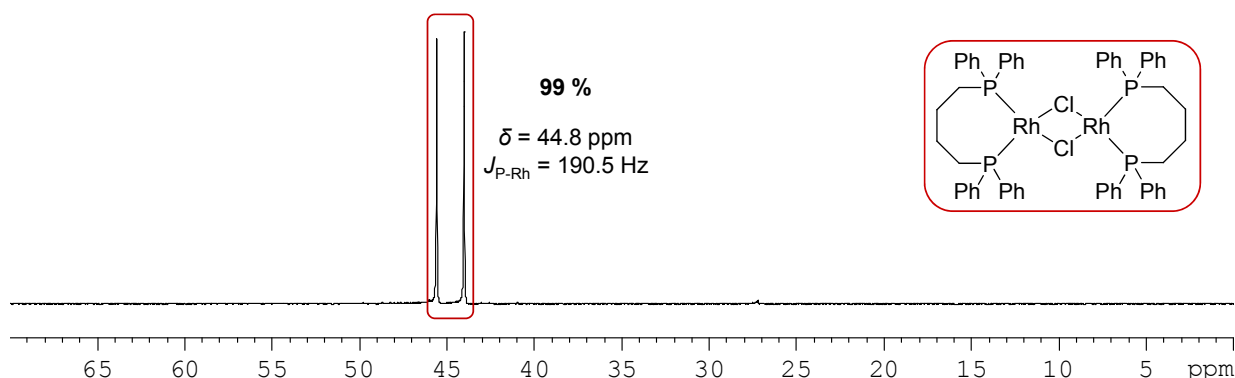


Abbildung 8. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung des *in situ* Ligandenaustausches von $[\text{Rh}(\text{COE})_2(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**3**) mit DPPB in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

Mit der μ_2 -hydroxy-verbrückten Vorstufe (**4**) als Ausgangskomplex ist in THF unter Standardbedingungen ein Gemisch aus mehreren Spezies zu beobachten. Die Zielspezies lässt sich in der Reaktionslösung lediglich zu 13 % nachweisen, Abbildung A 22. Mit Toluol als Lösungsmittel kann die Ausbeute unter analogen Bedingungen auf bestenfalls 45 % gesteigert werden, Abbildung A 23.

2.4.2 DIOP (4,5-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxalan)

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ist das von *Kagan* dargestellte DIOP der erste chirale Bisphosphanligand.^[1d,e] Mit der Chiralität an den entsprechenden C-Atomen im Rückgrat kann DIOP erfolgreich für enantioselektive Reaktionen eingesetzt werden.

Aus der im Rahmen der Vorarbeiten durchgeführten ^{31}P -NMR-Analysen der *in situ* Gemische aus (**1**) und DIOP in THF beziehungsweise Toluol unter Standardbedingungen ist bereits die Bildung von mehr als drei Spezies bekannt.^[29]

Nach *Baird et al.* entsteht der gewünschte Komplex $[\text{Rh}(\text{DIOP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ in quantitativen Ausbeuten in Aceton als Lösungsmittel.^[47] Jedoch führt auch die Verwendung von Aceton nach eigenen Untersuchungen unter Standardbedingungen zu keiner Steigerung der Ausbeute, verglichen mit THF oder Toluol als Lösungsmittel. Neben dem eigentlichen Zielprodukt $[\text{Rh}(\text{DIOP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (36 %) sowie dem Intermediat $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{DIOP})]$ (2 %) lassen sich weitere, bisher unbekannte Spezies nachweisen, Abbildung 9.

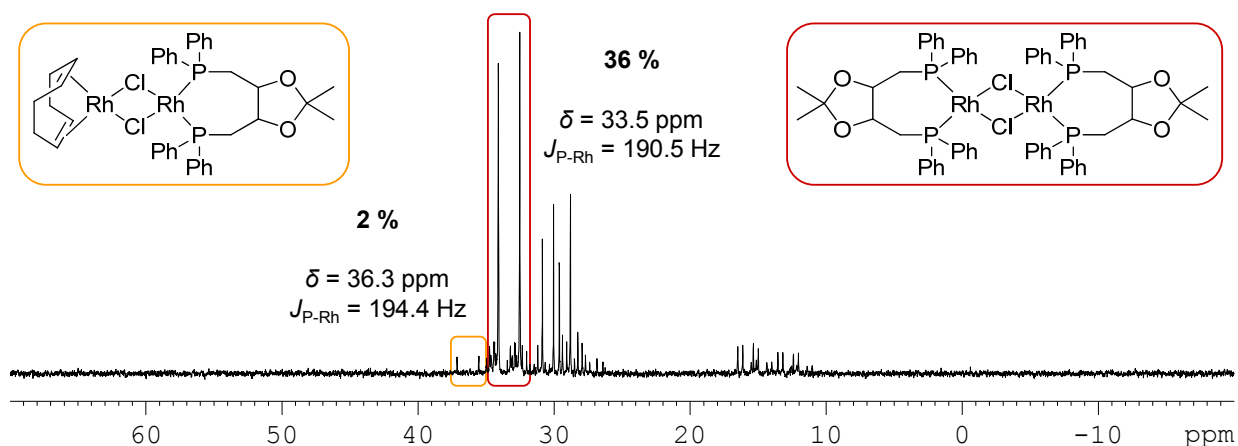


Abbildung 9. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung des *in situ* Ligandenaustausches von (**1**) und DIOP in Aceton- d_8 unter Standardbedingungen.

Dagegen entsteht in MeOH zu 87 % der kationische Komplex $[\text{Rh}(\text{DIOP})(\text{COD})]^+$, wie der Vergleich mit hinlänglich bekannten ^{31}P -NMR Referenzdaten ergibt, Abbildung A 24.^[48] Als Anion liegt vermutlich Cl^- vor. Ähnliche Beobachtungen wurden schon für DPPE und DPPB als Ligand in den Vorarbeiten angedeutet.

Mit dem NBD-Komplex (**2**) resultiert in THF unter Standardbedingungen der Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{DIOP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ nur noch in Spuren ($< 1\%$). Der hauptsächlich vorliegende Komplex (97 %) zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Doppeldublett, was auf eine unsymmetrische Rhodiumspezies hindeutet, Abbildung A 25.

Im Gegensatz zum Ligandenaustausch mit (**1**) und (**2**) entsteht in THF zu 74 % der gewünschte Neutralkomplex, wenn die COE-Vorstufe (**3**) verwendet wird, Abbildung A 26. Dies entspricht der höchsten von uns erreichten Ausbeute mit DIOP als Ligand unter Standardbedingungen. Durch anschließendes Umkristallisieren aus $i\text{PrOH}$ lässt sich $[\text{Rh}(\text{DIOP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ problemlos rein isolieren.

2.4.3 BINAP (2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl)

Der bidentate Bisphosphanligand BINAP wurde erstmals 1980 von *Noyori* und *Takaya et al.* synthetisiert.^[21] Die Besonderheit dieses C_2 -symmetrischen siebenringbildenden Chelatliganden liegt in der eingeschränkten Beweglichkeit der Naphthylringe um die verbindende Achse und die daraus resultierende axiale Chiralität.

Die Synthese des zweikernigen Rhodium(I)-Neutralkomplexes $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ wurde bereits von *Hayashi et al.*^[49], *Bunten et al.*^[50] sowie *Preetz*^[28] beschrieben. Danach lässt sich der Zweikernkomplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ aus der COD-Vorstufe (**1**) und BINAP sowohl in CH_2Cl_2 als auch in Toluol und Benzol mit einer Ausbeute von $> 97\%$ darstellen.

Eigene Voruntersuchungen, den Zweikernkomplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ aus (**1**) und BINAP in THF *in situ* unter Standardbedingungen darzustellen,^[29] bestätigten die Literaturbefunde. Eine oxidative Addition des Lösungsmittels CH_2Cl_2 als Nebenreaktion, wie sie für den Liganden DPPE beschrieben wurde,^[33] konnte nicht beobachtet werden.^[29]

Für weitere systematische Untersuchungen wurde die COD-Vorstufe (**1**) mit BINAP im Verhältnis (**1**) : BINAP = 1 : 1, also einem Unterschuss an Ligand, in THF unter Standardbedingungen umgesetzt. Die anschließend durchgeführten ^{31}P -NMR-spektroskopischen Messungen belegen ein Gemisch aus $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ und einer zweiten Spezies, wahrscheinlich dem erwarteten Intermediat $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{BINAP})]$ als Hauptprodukt. Dieses Ergebnis entspricht, ähnlich wie bereits bei DPPE und DPPP beschrieben, dem in Schema 4 dargestellten stufenweisen Ligandenaustausch. Weiterführende Untersuchungen in CH_2Cl_2 zeigen ein vergleichbares ^{31}P -NMR-Spektrum, Abbildung A 27. Im zugehörigen ^1H -NMR-Spektrum lassen sich, gemäß der Stöchiometrie, noch Spuren von nicht umgesetztem Ausgangskomplex (**1**) nachweisen, Abbildung A 28. Durch Variation der Verhältnisse von (**1**) : BINAP zueinander kann gezeigt werden, dass erst bei 1 : < 0.8 praktisch kein Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ mehr im ^{31}P -NMR-Spektrum nachweisbar ist, Abbildung A 29.

Aus dem Reaktionsgemisch (**1**) : BINAP = 1 : 1 lassen sich röntgenfähige Einkristalle isolieren. Das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse ist in Abbildung 10 dargestellt. Es handelt sich um das erwartete Intermediat $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{BINAP})]$, welches dem ersten Schritt des stufenweisen Ligandenaustausches in Schema 4 entspricht.^[51] Bisher gibt es nach unserem Kenntnisstand nur ein weiteres Strukturbeispiel von diesem Komplextyp, welches aus den eigenen Vorarbeiten mit DPPE als Ligand stammt.^[29] Lediglich mit einem sperrigen *Phosphonit*liganden gelang bisher ein weiterer Strukturbeleg.^[52]

Werden Kristalle des isolierten Intermediates $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{BINAP})]$ wieder in THF gelöst, bilden sich jeweils zu etwa 5 % der Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ sowie der Ausgangskomplex $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**1**), Abbildung 10 und Abbildung A 30. Die NMR-Spektren der wieder aufgelösten Kristalle entsprechen also denen des *in situ* Gemisches.

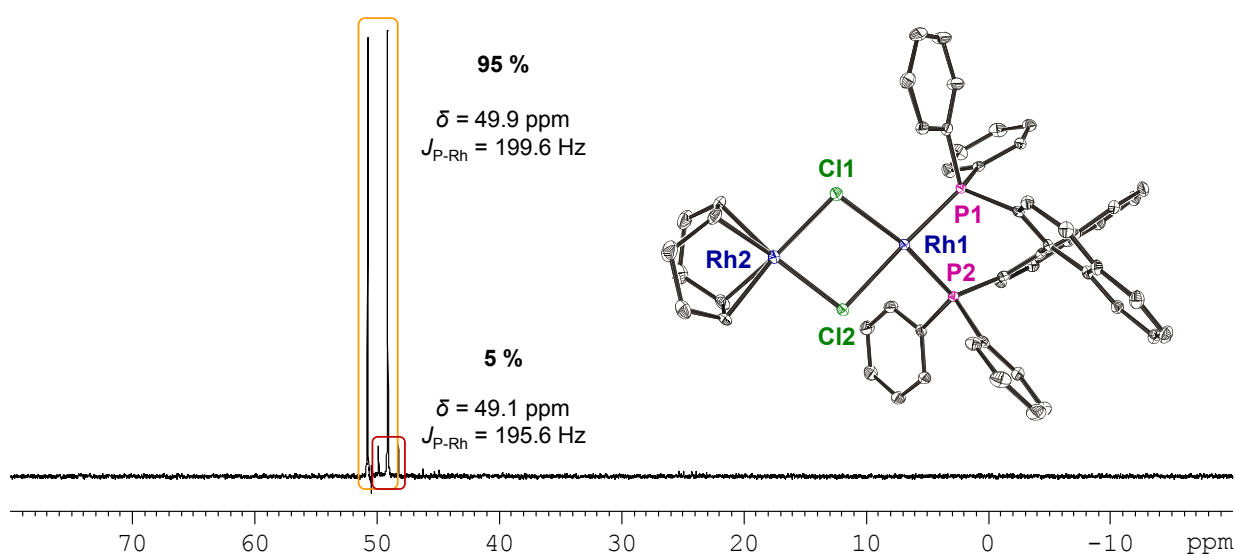
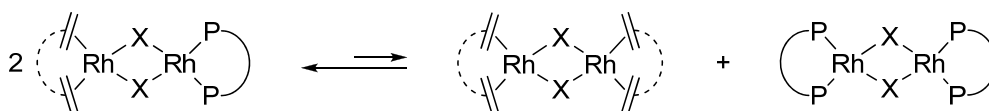


Abbildung 10. ^{31}P -NMR-Spektrum der in THF-d_8 bei Raumtemperatur gelösten Einkristalle von $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{BINAP})]$ sowie die Molekülstruktur; ORTEP-Darstellung, die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A 6 aufgeführt.

Dieses unerwartete Ergebnis deutet auf ein allgemeines Gleichgewicht zwischen dem Intermediat mit dem zweikernigen Zielkomplex und dem Ausgangskomplex (**1**) hin, Schema 7.



Schema 7. Gleichgewicht zwischen dem Intermediat $[(\text{Diolefin})\text{Rh}(\mu_2\text{-X})_2\text{Rh}(\text{Bisphosphan})]$ auf der einen Seite und dem Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-X})]_2$ sowie dem Ausgangskomplex $[\text{Rh}(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-X})]_2$ auf der anderen.

Das vermutete Gleichgewicht lässt sich ebenfalls durch die Reaktion der COD-Vorstufe (**1**) mit dem Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ im Verhältnis 1 : 1 belegen. Auch hier entsteht das Intermediat $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{BINAP})]$ als Hauptprodukt, Abbildung A 31.

Eine ausführliche Diskussion, einschließlich der Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten, sowohl für BINAP, aber auch für weitere Liganden wie SEGPHOS, DM-SEGPHOS und DIFLOURPHOS, findet sich in Kapitel 3.2 und Referenz [53], sowie in der Dissertation von Frau *König*, welche zur Zeit im Arbeitskreis *Heller* angefertigt wird.^[54]

Um ergänzend zu prüfen, ob ebenfalls ein Gleichgewicht zwischen dem Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ sowie dem freien COD auf der einen Seite, und dem Intermediat $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{BINAP})]$ sowie dem Bisphosphan auf der anderen Seite existiert, spricht der zweite Teilschritt nach Schema 4 reversibel ist, wird der in THF gelöste Komplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ mit einem 500-fachen Überschuss an COD versetzt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist praktisch keine Änderung zu beobachten und ausschließlich der μ_2 -chloro-verbrückte Zweikernkomplex nachweisbar, Abbildung A 93. Folglich ist zumindest der zweite Teilschritt, also die Reaktion des Intermediates mit BINAP irreversibel, siehe Kapitel 3.2.

Wie einleitend dargelegt, erfolgt der Ligandenaustausch von COD gegen BINAP im Komplex (**1**) in verschiedenen Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , Toluol, Benzol und THF) quasi quantitativ. Eine Ausnahme bildet erneut MeOH. Wird die Reaktion in diesem Lösungsmittel unter Standardbedingungen durchgeführt, fällt ein voluminöser Niederschlag aus. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung lässt sich ausschließlich der kationische, einkernige Komplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{COD})]^+$ nachweisen, Abbildung 11.^[55]

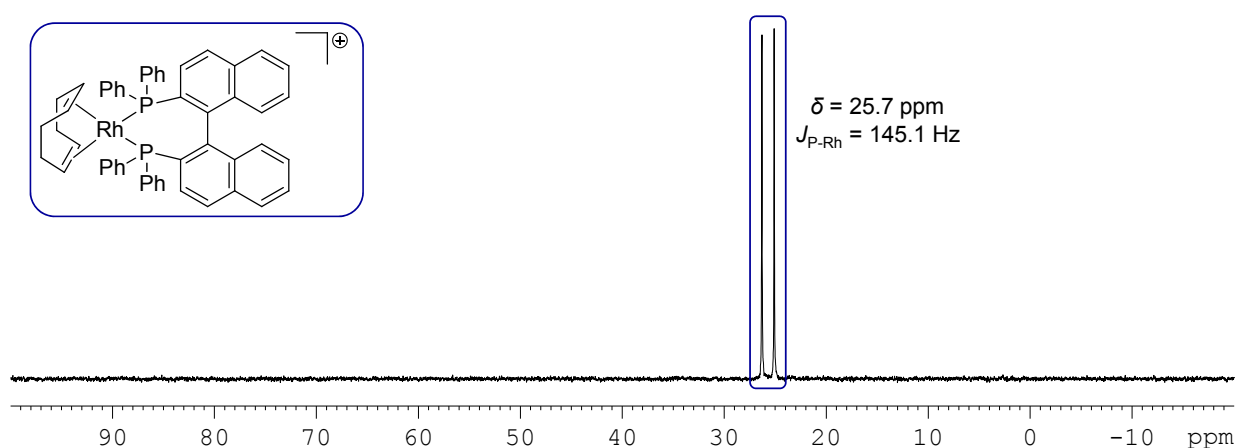


Abbildung 11. ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung des *in situ* Gemisches von (**1**) und BINAP in $\text{MeOH-}d_4$ unter Standardbedingungen.

Wird der Niederschlag isoliert und wieder in CH_2Cl_2 gelöst, erhält man ein ^{31}P -NMR-Spektrum, welches die Signalsätze von vier Komplexen aufweist, Abbildung A 32. Hauptsächlich sind der kationische, einkernige Komplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{COD})]^+$ (58 %) und der

neutrale Zweikernkomplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (32 %) nachweisbar. Als Nebenprodukte treten das Intermediat $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{BINAP})]$ (9 %) und der kationische μ_3 -chloro-verbrückte Dreikernkomplex $[\text{Rh}_3(\text{BINAP})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]$ (1 %) auf.^{xxi} Der Einfluss von MeOH als Lösungsmittel auf das Ergebnis der *in situ* Präkatalysatorsynthese wird in Kapitel 3.4 näher betrachtet.

Am Beispiel von (2) als Katalysatorvorstufe lässt sich der nicht zu unterschätzende Einfluss des Lösungsmittels auf die Bildung des Zielproduktes $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ deutlich zeigen. Allein durch die Variation des Lösungsmittels kann die Bildung verschiedener Komplexe gesteuert werden, was in Abbildung 12 zusammenfassend dargestellt ist.

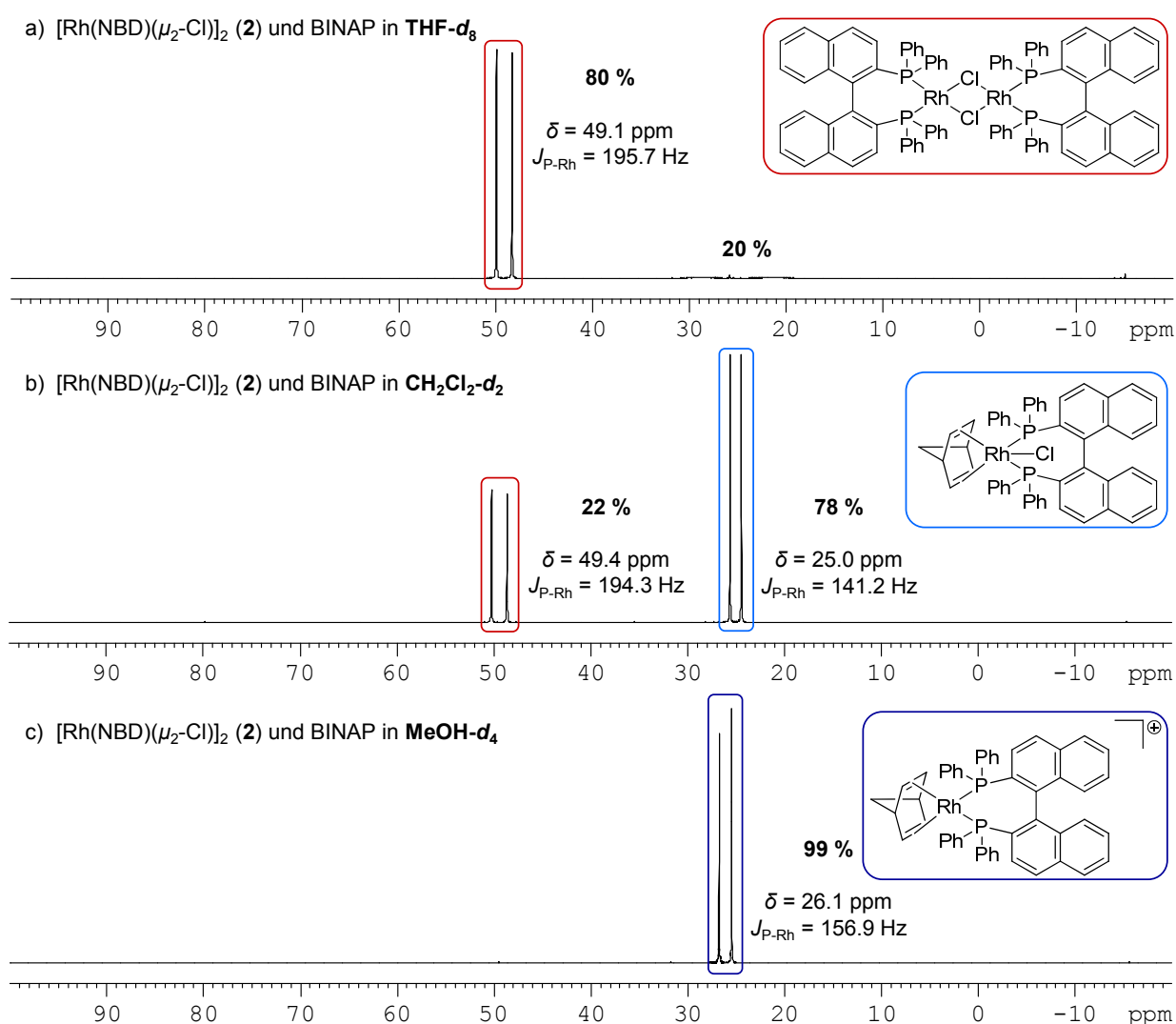


Abbildung 12. ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen des *in situ* Ligandenaustausches von (2) und BINAP in verschiedenen Lösungsmitteln unter Standardbedingungen.

^{xxi} Anders als bei den bisher bekannten μ_3 -chloro-verbrückten Dreikernkomplexen steht in dieser Lösung kein BF_4^- als Anion zur Verfügung. Vermutlich liegt Cl^- als Gegenion vor.

Unter Standardbedingungen entsteht in THF der μ_2 -chloro-verbrückte Bisphosphankomplex nur zu 80 % neben einer unbekannten Spezies und Spuren von oxidiertem Ligand,^[56] Abbildung 12a. In CH_2Cl_2 lässt sich durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie nur 22 % der Zielspezies detektieren, Abbildung 12b. Die restlichen 78 % können zunächst keiner bekannten Rhodiumspezies zugeordnet werden. Die Auswertung des jeweiligen ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektrums deutet jedoch stark auf die Bildung des neutralen, fünffach koordinierten Rhodiumkomplexes $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{NBD})\text{Cl}]$ hin.^{xviii} Wie durch das ^{31}P -NMR-Spektrum in Abbildung 12c hinlänglich belegt wird, führt der NBD-Komplex (**2**) in MeOH quasi quantitativ zum kationischen Komplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{NBD})]^+$.^[21,55] Das nun nicht mehr koordinierte Chlor bildet wahrscheinlich das Anion. Die Bildung eines Niederschlags wird, anders als mit der COD-Vorstufe (**1**), bei der Verwendung der NBD-Vorstufe (**2**) *nicht* beobachtet.

Wird der $[\text{Rh}(\text{COE})_2(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**3**) als Ausgangskomplex verwendet, entsteht wie mit der COD-Vorstufe (**1**), sowohl in THF, als auch in CH_2Cl_2 der gewünschte Zweikernkomplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ in quantitativen Ausbeuten.

Das μ_2 -hydroxy-verbrückte Zielprodukt $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-OH})]_2$ ^[49] ist nur zu 45 % darstellbar, wenn $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-OH})]_2$ (**4**) mit BINAP in THF unter Standardbedingungen umgesetzt wird, Abbildung A 33, beziehungsweise zu 44 % in Toluol als Lösungsmittel, Abbildung A 34.

2.4.4 SEGPHOS (5,5'-Bis(diphenylphosphino)-4,4'-bi-1,3-benzodioxol)

Aufgrund des großen Erfolges von BINAP wurde mit der Modifizierung dieses Liganden begonnen. Das im Rückgrat von SEGPHOS befindliche 1,3-Benzodioxol hat im Vergleich zu 1,1'-Binaphthyl im BINAP einen geringeren sterischen Anspruch, was eine Verringerung des Diederwinkels der Ebenen, welche vom Benzodioxol beziehungsweise von dem Binaphthyl um die verbindende Achse gebildet werden, bewirkt.^[24] Dies korreliert mit einer leicht verbesserten Enantioselektivität.

Entsprechend der Ergebnisse mit BINAP erhält man nach der *in situ* Methode mit der COD-Vorstufe (**1**) und SEGPHOS in THF unter Standardbedingungen praktisch ausschließlich die Zielverbindung $[\text{Rh}(\text{SEGPHOS})(\mu_2\text{-Cl})]_2$, Abbildung A 35. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 13 dargestellt.

Wird für den Ligandenaustausch anstelle von THF als Lösungsmittel CH_2Cl_2 verwendet, kann der Zielkomplex nicht mehr quantitativ dargestellt werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist zu 32 % eine zweite Spezies nachweisbar, die sehr wahrscheinlich dem kationischen Komplex $[\text{Rh}(\text{SEGPHOS})_2]^+$ zugeordnet werden kann, Abbildung A 36. Um dies zu prüfen, wird der Ligandenaustausch mit der COD-Vorstufe (**1**) und SEGPHOS im Verhältnis von 1 : 4, also einem Überschuss an Ligand, in CH_2Cl_2 durchgeführt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist unter diesen Bedingungen nur die kationische Spezies $[\text{Rh}(\text{SEGPHOS})_2]^+$ mit zwei koordinierenden Liganden an einem Rhodiumatom belegbar, Abbildung A 37.

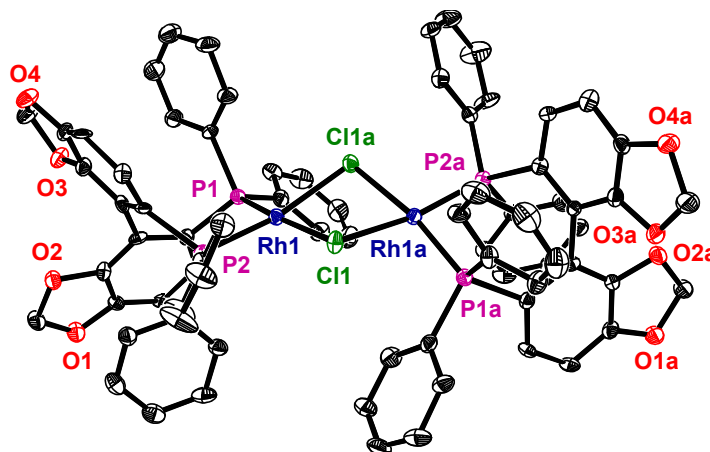


Abbildung 13. Molekülstruktur von $[\text{Rh}(\text{SEGPHOS})(\mu_2\text{-Cl})_2]$; ORTEP-Darstellung, die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A 5 aufgeführt.

Wird das Verhältnis von **(1)** zu SEGPHOS auf 1 : 1 reduziert, entsteht ähnlich wie mit den Liganden DPPE, DPPP und BINAP gezeigt, zu 96 % das Intermediat $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{SEGPHOS})]$, Abbildung A 38. Neben dem zu etwa 4 % im ^{31}P -NMR-Spektrum auftretenden Komplex $[\text{Rh}(\text{SEGPHOS})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ kann im ^1H -NMR-Spektrum zu etwa 6 % die COD-Vorstufe **(1)** nachgewiesen werden, Abbildung A 39. Auch hier lässt sich also, analog wie schon beim BINAP diskutiert, ein Gleichgewicht zwischen dem Intermediat $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{SEGPHOS})]$ und Ausgangskomplex **(1)** sowie dem Zielprodukt $[\text{Rh}(\text{SEGPHOS})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ belegen, Schema 7.

Dagegen resultiert, wie bei den zuvor betrachteten Liganden DIPAMP, DIOP und BINAP, nach Zugabe von SEGPHOS zu **(1)** unter Standardbedingungen in einem polaren Lösungsmittel wie MeOH zu 80 % ein *kationischer* Komplex, Abbildung A 40. Zu Vergleichszwecken wird nach einer leicht modifizierten Methode von *Schrock et al.*^[57] der entsprechende Komplex $[\text{Rh}(\text{SEGPHOS})(\text{COD})]\text{BF}_4$ mit BF_4^- als Anion synthetisiert.^{xxii} Die Molekülstruktur sowie das ^{31}P -NMR-Spektrum sind in Abbildung 14 dargestellt.

Auch in diesem Fall kann man, in gleicher Weise wie zuvor bei BINAP, aufgrund der übereinstimmenden Verschiebung und Kopplung des Dubletts im ^{31}P -NMR-Spektrum, das in MeOH gefundene Signal dem kationischen Komplex $[\text{Rh}(\text{SEGPHOS})(\text{COD})]^+$ zuordnen. Das Anion ist höchstwahrscheinlich ein Chlorid.

^{xxii} Die kationischen Komplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diolefin})]\text{BF}_4$ werden, sofern keine Literaturdaten vorhanden sind, für Vergleichszwecke auf klassischen Weg nach einer modifizierten Methode entsprechend Referenz [57] dargestellt. Im Gegensatz zur Originalprozedur wird zum Startkomplex $[\text{Rh}(\text{Diolefin})(\text{acac})]$ *zuerst* der Ligand bei 0 °C tropfenweise zugegeben und die Lösung anschließend mit HBF_4 versetzt, wodurch sich nach unseren Ergebnissen die Ausbeute erhöhen lässt.

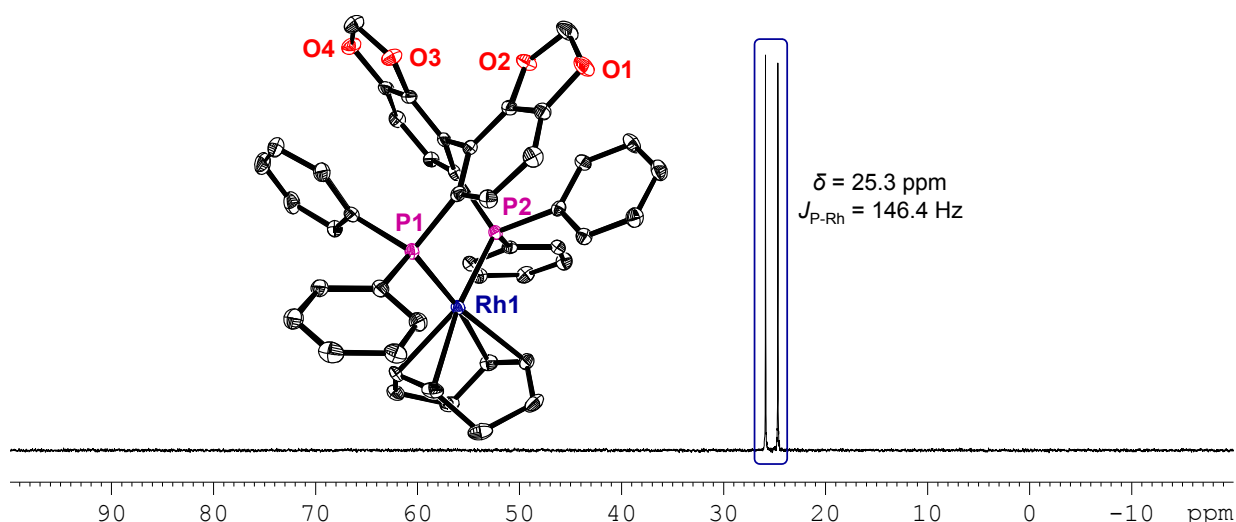


Abbildung 14. ^{31}P -NMR-Spektrum und die Molekülstruktur des Kations von $[\text{Rh}(\text{SEGPHOS})(\text{COD})]\text{BF}_4$; ORTEP-Darstellung, die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A 10 aufgeführt.

Als Nebenprodukt entsteht bei dem Ligandenaustausch von **(1)** und SEGPHOS in MeOH zu 18 % das Intermediat $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{SEGPHOS})]$. In Spuren (1 %) ist die Zielspezies $[\text{Rh}(\text{SEGPHOS})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ sowie ein vierter Komplex nachweisbar, bei dem es sich vermutlich um den μ_3 -chloro-verbrückten Dreikernkomplex $[\text{Rh}_3(\text{SEGPHOS})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]^+$ handelt. Zumindest die Kopplung und Verschiebung des im ^{31}P -NMR-Spektrum gefundenen Dubletts sind mit denen des Dreikernkomplexes mit BINAP als Ligand vergleichbar.^[58]

Im Gegensatz zu **(1)** als Ausgangskomplex, lässt sich mit der NBD-Vorstufe **(2)** nach der *in situ* Methode in THF unter Standardbedingungen, analog wie mit BINAP als Ligand, der Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{SEGPHOS})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ nur zu 80 % generieren. Neben 6 % Intermediat kann im ^{31}P -NMR-Spektrum eine unbekannte Verbindung, die ein stark verbreitertes Signal aufweist, beobachtet werden, Abbildung A 41. Wird für die gleiche Reaktion als Lösungsmittel CH_2Cl_2 verwendet, lässt sich im ^{31}P -NMR-Spektrum des *in situ* Gemisches nur noch 22 % des Zielkomplexes $[\text{Rh}(\text{SEGPHOS})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ nachweisen, Abbildung 15.

Neben dem zu 5 % erneut auftretenden kationischen Komplex $[\text{Rh}(\text{SEGPHOS})_2]^+$, ist das Intermediat $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{SEGPHOS})]$ in etwa gleicher Intensität entstanden.

Der Komplex bei 23.3 ppm kann zunächst nicht zugeordnet werden. Die Ausbildung der kationischen Spezies $[\text{Rh}(\text{SEGPHOS})(\text{NBD})]^+$ kann ausgeschlossen werden,^{xxii} da diese im ^{31}P -NMR-Spektrum in CH_2Cl_2 eine charakteristische Verschiebung bei $\delta 26.5 \text{ ppm}$ und eine Kopplung von $J_{\text{P-Rh}} = 156.8 \text{ Hz}$ aufweist.^{xxiii}

^{xxiii} Im Rahmen der Bachelorarbeit von Frau Keller (Rostock, 2013) gelang zusätzlich noch die Bestimmung der Molekülstruktur von $[\text{Rh}(\text{SEGPHOS})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ durch Röntgenkristallstrukturanalyse.

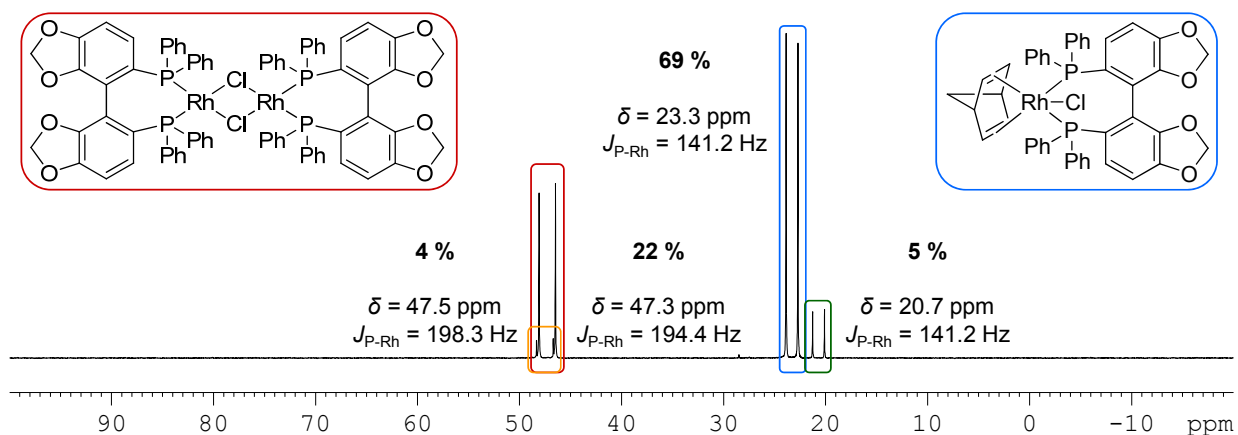


Abbildung 15. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung des *in situ* Ligandenaustausches von (2) und SEGPHOS in $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ unter Standardbedingungen.

Zieht man zu diesen Betrachtungen das ^1H -NMR-Spektrum hinzu, ist zu erkennen, dass zu 42 % NBD frei in Lösung vorliegt, während die verbleibenden 58 % noch am Rhodium koordinieren, Abbildung A 42. Neben diesem Befund sprechen auch die ^{31}P -NMR-Daten dafür, dass sich zu 69 % der fünffach koordinierte Komplex $[\text{Rh}(\text{SEGPHOS})(\text{NBD})\text{Cl}]$ bildet. Um dies zu prüfen wird zu dem in Abbildung 15 dargestellten *in situ* Gemisch ein Überschuss an NBD gegeben. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist nun annähernd quantitativ die blau markierte Spezies (97 %) nachweisbar, während die Signale des Zielkomplexes und des Intermediates nicht mehr vorhanden sind, Abbildung A 43. Dies spricht für die Koordination von NBD und die Bildung eines fünffach koordinierten Komplexes, aber auch für ein Gleichgewicht.^{xviii}

Ausgehend von der μ_2 -hydroxy-verbrückten Vorstufe (4) führt die *in situ* Umsetzung in Toluol, verglichen mit den ^{31}P -NMR-Daten des $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-OH})_2]_2$,^[50] nur zu 52 % zur Zielspezies $[\text{Rh}(\text{SEGPHOS})(\mu_2\text{-OH})_2]$, Abbildung A 44.

2.4.5 DM-SEGPHOS (5,5'-Bis[di(3,5-xylyl)phosphino]-4,4'-bi-1,3-benzodioxol)

Durch Substituenten an den Phenylgruppen des Phosphors wurde SEGPHOS weiter modifiziert und damit die sterischen sowie elektronischen Eigenschaften variiert.^[24]

Wie für BINAP und SEGPHOS erhält man bei der *in situ* Umsetzung der COD-Vorstufe (1) mit DM-SEGPHOS in THF sowie CH_2Cl_2 unter Standardbedingungen praktisch nur die Zielverbindung $[\text{Rh}(\text{DM-SEGPHOS})(\mu_2\text{-Cl})_2]$, Abbildung A 45 und Abbildung A 46. Die durch Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur ist in Abbildung 16 dargestellt.

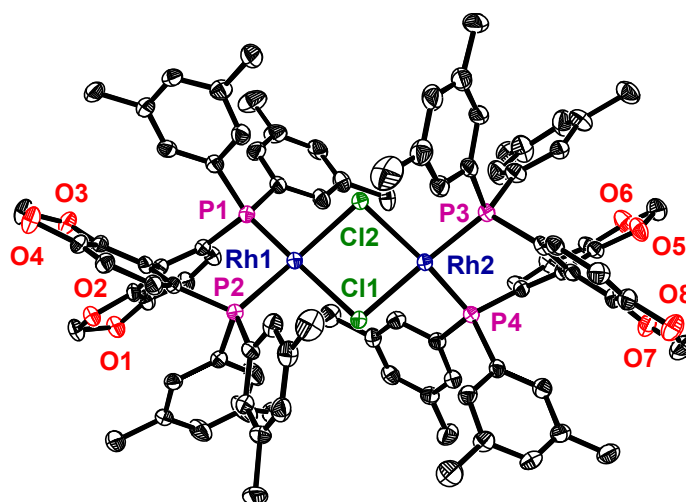


Abbildung 16. Molekülstruktur von $[\text{Rh}(\text{DM-SEGPHOS})(\mu_2\text{-Cl})]_2$; ORTEP-Darstellung, die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A 5 aufgeführt.

Wird als Ausgangskomplex (**2**) verwendet und in THF unter Standardbedingungen umgesetzt, entsteht der Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{DM-SEGPHOS})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ dagegen nur zu 30 %, neben einer unbekannten Spezies, welche im ^{31}P -NMR-Spektrum ein stark verbreitertes Signal zeigt, Abbildung A 47. Diese Dynamik lässt sich durch ein weniger stark koordinierendes Lösungsmittel wie CH_2Cl_2 verringern, Abbildung A 48. Bei der nun zu 82 % vorliegenden Spezies mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 23.6$ ppm ($J_{\text{P-Rh}} = 146.4$ Hz) handelt es sich vermutlich ebenfalls um den monomeren fünffach koordinierten Komplex der Form $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{NBD})\text{Cl}]$. Dafür spricht das in entsprechender Intensität im ^1H -NMR-Spektrum gefundene koordinierte NBD, welches nicht mehr dem Ausgangsstoff zugeordnet werden kann, Abbildung A 49. Ein Vergleich mit den ^{31}P -NMR-Daten des ebenfalls denkbaren kationischen Komplexes $[\text{Rh}(\text{DM-SEGPHOS})(\text{NBD})]\text{BF}_4^{\text{xxii}}$ zeigt, Abbildung A 50, dass die chemische Verschiebung dieses Komplexes mit $\delta = 25.5$ ppm zwar in einem ähnlichen Bereich liegt, die charakteristische P-Rh-Kopplung sich jedoch deutlich unterscheidet ($J_{\text{P-Rh}} = 156.8$ Hz). Folglich ist das Kation $[\text{Rh}(\text{DM-SEGPHOS})(\text{NBD})]^+$ auszuschließen. Die Signale sprechen eher für die fünffach koordinierte Spezies $[\text{Rh}(\text{DM-SEGPHOS})(\text{NBD})\text{Cl}]$.^{xviii}

2.4.6 DTBM-SEGPHOS (5,5'-Bis[di(3,5-di-*t*-butyl-4-methoxyphenyl)phosphino]-4,4'-bi-1,3-benzodioxol)

Orientierende Untersuchungen mit dem strukturanalogen aber sterisch noch anspruchsvolleren Liganden DTBM-SEGPHOS zeigen, dass mit dem COD-Komplex (**1**) in THF unter Standardbedingungen nur etwa 18 % des $[\text{Rh}(\text{DTBM-SEGPHOS})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ gebildet werden,

Abbildung A 51.^{xxiv} Erfolgt der Ligandenaustausch in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel, ist die Zielspezies im ^{31}P -NMR-Spektrum nicht mehr nachweisbar, Abbildung A 52. Anders als bei SEGPHOS und DM-SEGPHOS als Ligand, kann zu 50 % ein Komplex belegt werden, dessen ^{31}P -NMR-Daten mit denen des Kations in $[\text{Rh}(\text{DTBM-SEGPHOS})(\text{COD})]\text{BF}_4$ übereinstimmen, Abbildung A 53.^{xxii} Auch im ^1H -NMR-Spektrum sind die entsprechenden Signale, vor allem die des koordinierten COD, nachweisbar, Abbildung A 54. Interessante ist, dass dieser Komplex typ bisher ausschließlich in MeOH als Lösungsmittel beobachtet wurde.

Die Verwendung der NBD-Vorstufe (**2**) in THF führt zu keiner Verbesserung der Ausbeute. Auffällig sind auch hier die stark verbreiterten Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum, Abbildung A 55. Wird statt THF das ebenfalls häufig in der homogenen Katalyse eingesetzte CH_2Cl_2 verwendet, lässt sich mit (**2**) als Ausgangskomplex quasi quantitativ eine Spezies darstellen, deren ^{31}P -NMR-Daten wiederum nicht dem Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{DTBM-SEGPHOS})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ entsprechen, Abbildung A 56. Weiterhin lässt sich im dazugehörigen ^1H -NMR-Spektrum praktisch kein freies NBD nachweisen, Abbildung A 57. Durch die Gegenüberstellung der NMR-Daten mit dem auf klassische Weise hergestellten kationischen Komplex $[\text{Rh}(\text{DTBM-SEGPHOS})(\text{NBD})]\text{BF}_4$, Abbildung A 58,^{xxii} stellt sich heraus, dass aus der neutralen NBD-Vorstufe (**2**) mit diesem räumlich anspruchsvollen Liganden, entgegen den zuvor betrachteten BINAP-Derivaten, in CH_2Cl_2 der kationische Komplex $[\text{Rh}(\text{DTBM-SEGPHOS})(\text{NBD})]^+$ gebildet wird. Verglichen mit den Beobachtungen, die mit der COD-Vorstufe (**1**) in CH_2Cl_2 gemacht werden (50 % Ausbeute), entsteht dieser Komplex mit der NBD-Vorstufe (**2**) zu 97 %, also nahezu quantitativ.

2.4.7 DIFLUORPHOS (5,5'-Bis(diphenylphosphino)-2,2,2',2'-tetrafluoro-4,4'-bi-1,3-benzodioxol)

Um neben den sterischen Eigenschaften der Klasse der atropisomeren Bisphosphanliganden auch die elektronischen Eigenschaften des P-Atoms weiter zu beeinflussen, und somit eventuell effektivere Liganden zu erhalten, wurde von *Genêt/Ratovelomanana-Vidal et al.* beispielsweise DIFLUORPHOS entwickelt. Das Rückgrat dieses Liganden basiert auf SEGPHOS mit Fluor als elektronenziehendem Substituenten.^[59]

Wie für diese Ligandklasse schon mehrfach gezeigt, führt auch der Umsatz von (**1**) mit DIFLUORPHOS sowohl in THF als auch in CH_2Cl_2 unter Standardbedingungen in quasi quantitativen Ausbeuten zum gewünschten Zielkomplex, Abbildung A 59 und Abbildung A 60. Wird der Ligand im Unterschuss zu (**1**) gegeben (1 : 1), zeigt sich ein ähnliches ^{31}P -NMR-Spektrum wie schon zuvor für BINAP als Ligand dargestellt, Abbildung A 61. Zu 85 % ist das

^{xxiv} Die Zuordnung der Signale erfolgte in Anlehnung an die sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Komplexe mit den Liganden BINAP, SEGPHOS und DM-SEGPHOS.

erwartete Intermediat $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{DIFLUORPHOS})]$ entstanden, zu 3 % hat sich bereits der Endkomplex $[\text{Rh}(\text{DIFLUORPHOS})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ gebildet. Interessant ist hier, dass zu 12 % eine weitere Spezies vorliegt, die bei einer späteren ^{31}P -NMR-Messung (nach drei Tagen) derselben Reaktionslösung nicht mehr detektiert werden kann. Schließlich liegt nur noch das Intermediat und das Endprodukt neben der entsprechenden Menge an Ausgangskomplex vor, Abbildung A 62 und Abbildung A 63.

Sehr wahrscheinlich handelt es sich bei diesem Komplex, analog wie bei den anderen BINAP-Derivaten, um das kationische $[\text{Rh}(\text{DIFLUORPHOS})_2]^+$. Wird die COD-Vorstufe (**1**) mit DIFLUORPHOS im Verhältnis 1 : 5 in CH_2Cl_2 unter Standardbedingungen umgesetzt, kann dieser Komplex zu 63 %, neben 6 % des Zielkomplexes und freiem Liganden im ^{31}P -NMR-Spektrum nachgewiesen werden, Abbildung A 64. Wie für DPPE als Ligand beschrieben, scheint sich auch hier zunächst der kationische Komplex $[\text{Rh}(\text{DIFLUORPHOS})_2]^+$ sehr schnell zu bilden („kinetische Kontrolle“), das thermodynamische Endprodukt ist jedoch der neutrale Zweikernkomplex $[\text{Rh}(\text{DIFLUORPHOS})(\mu_2\text{-Cl})_2]$.

2.4.8 SYNPHOS (6,6'-Bis(diphenylphosphino)-2,2',3,3'-tetrahydro-5,5'-bi-1,4-benzodioxin)

Eine weitere, weniger π -acide Variante des Liganden BINAP, ist das von *Chan et al.*^[60] sowie *Genêt/Ratovelomanana-Vidal et al.*^[61] unabhängig voneinander entwickelte SYNPHOS, dessen Rückgrat nun statt einer Naphthyl-Gruppe eine 1,4-Benzodioxan-Gruppe enthält.

Bei dem *in situ* Umsatz von (**1**) mit SYNPHOS als Ligand in CH_2Cl_2 unter Standardbedingungen bildet sich der Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{SYNPHOS})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ zu 82 % neben zwei weiteren Spezies, Abbildung 17. Im dazugehörigen ^1H -NMR-Spektrum ist zudem koordiniertes COD nachweisbar, vermutlich liegt nicht umgesetzter Ausgangskomplex (**1**) vor, Abbildung A 65.

Bei dem zu 13 % vorliegenden Komplex handelt es sich offenbar, ähnlich wie bei analogen Untersuchungen mit SEGPHOS als Ligand, um den monomeren kationischen Komplex, bei dem das Rhodium von zwei Bisphosphanliganden koordiniert wird. Um dies zu prüfen, wird die COD-Vorstufe (**1**) mit SYNPHOS im Verhältnis 1 : 6 umgesetzt. Neben dem erwarteten grün gekennzeichneten Signalsatz ist nur der überschüssige freie Ligand im ^{31}P -NMR-Spektrum nachweisbar, Abbildung A 66. Erwartungsgemäß ist im ^1H -NMR-Spektrum kein koordiniertes COD mehr zu finden, Abbildung A 67. Es handelt sich bei dem gebildeten Nebenprodukt also höchstwahrscheinlich um den kationischen Komplex $[\text{Rh}(\text{SYNPHOS})_2]^+$.

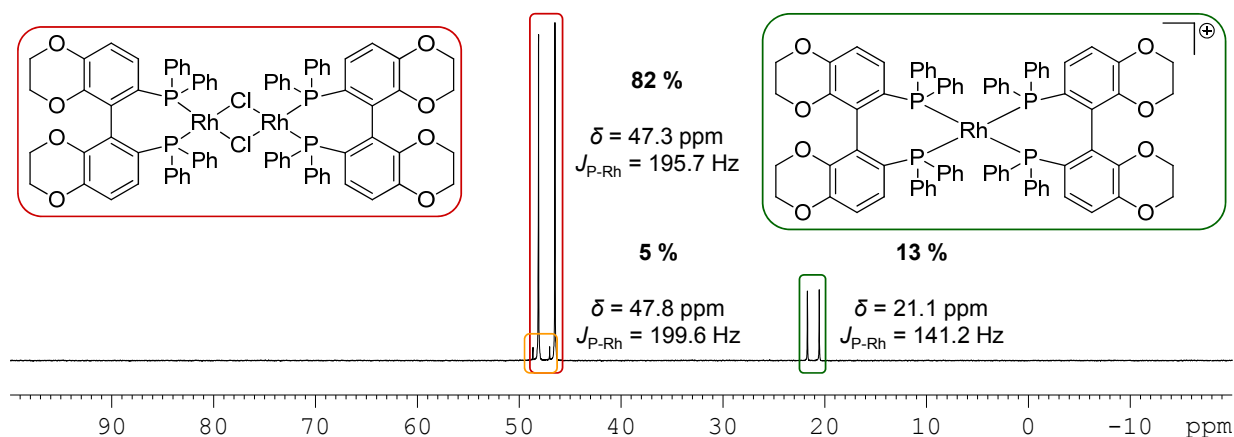


Abbildung 17. ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung des *in situ* Ligandenaustausches von (1) und SYNPHOS in CH₂Cl₂-d₂ unter Standardbedingungen.

Das orange markierte Signal in Abbildung 17 ist möglicherweise das Intermediat entsprechend Schema 4. Um dies zu bestätigen, wird der Ligand im Überschuss eingesetzt, (1) : SYNPHOS = 1 : 1. Der erwartete Komplex [(COD)Rh(μ₂-Cl)₂Rh(SYNPHOS)] bildet sich zu 95 %. Verglichen mit den zuvor betrachteten Liganden, liegt auch hier bereits der Zielkomplex zu 2 % vor. Parallel dazu ist im ³¹P-NMR-Spektrum der kationische Komplex [Rh(SYNPHOS)₂]⁺ nachweisbar, Abbildung A 68.^{xiii}

Mit der NBD-Vorstufe (2) bildet sich der Zielkomplex [Rh(SYNPHOS)(μ₂-Cl)]₂ in CH₂Cl₂ unter Standardbedingungen nur noch zu 6 %, Abbildung A 69. Hauptsächlich lässt sich im ³¹P-NMR-Spektrum der kationische Komplex [Rh(SYNPHOS)₂]⁺ (51 %) nachweisen. Bei der zu 43 % entstandenen Spezies handelt es sich dem Anschein nach wieder um den fünffach koordinierten Komplex [Rh(SYNPHOS)(NBD)Cl]. Dafür sprechen auch die im ¹H-NMR-Spektrum gefundenen Signale des koordinierenden NBD und freien NBD im Verhältnis 41 : 59, Abbildung A 70.^{xviii}

2.4.9 BICP (2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-bicyclopentan)

Neben Me-DUPHOS wird das von Zhang *et al.* 1997 dargestellte BICP, umgesetzt mit der COD-Vorstufe (1), ebenfalls erfolgreich für Enin-Cyclisierungen eingesetzt.^[62]

Wie in Referenz [62b] dargestellt und durch eigene Vorarbeiten bestätigt, lässt sich durch Umsetzung von (1) mit BICP in Toluol und auch in THF unter Standardbedingungen der gewünschte Komplex [Rh(BICP)(μ₂-Cl)]₂ in quantitativer Ausbeute (> 99 %) synthetisieren.^[29] Weiterhin wurde in Referenz [62b] der Präkatalysator *vor* dem Einsatz für Enin-Cyclisierungen aus der *in situ* Reaktionslösung durch Kristallisation isoliert. Diese Verfahrensweise weicht positiv von der üblichen Praxis ab, da die *in situ* Gemische für gewöhnlich ohne Überprüfung der Zusammensetzung direkt für die Katalyse eingesetzt werden.

Der Umsatz von (1) mit BICP in MeOH unter Standardbedingungen führt, wie schon zuvor beobachtet, nicht zum gewünschten zweikernigen Neutralkomplex $[\text{Rh}(\text{BICP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$. Der zu 97 % im ^{31}P -NMR-Spektrum gefundene Signalsatz bei $\delta = 26.0$ ppm ($J_{\text{P-Rh}} = 141.3$ Hz) entspricht dem monomeren kationischen Komplex $[\text{Rh}(\text{BICP})(\text{COD})]^+$, Abbildung 18.^[63]

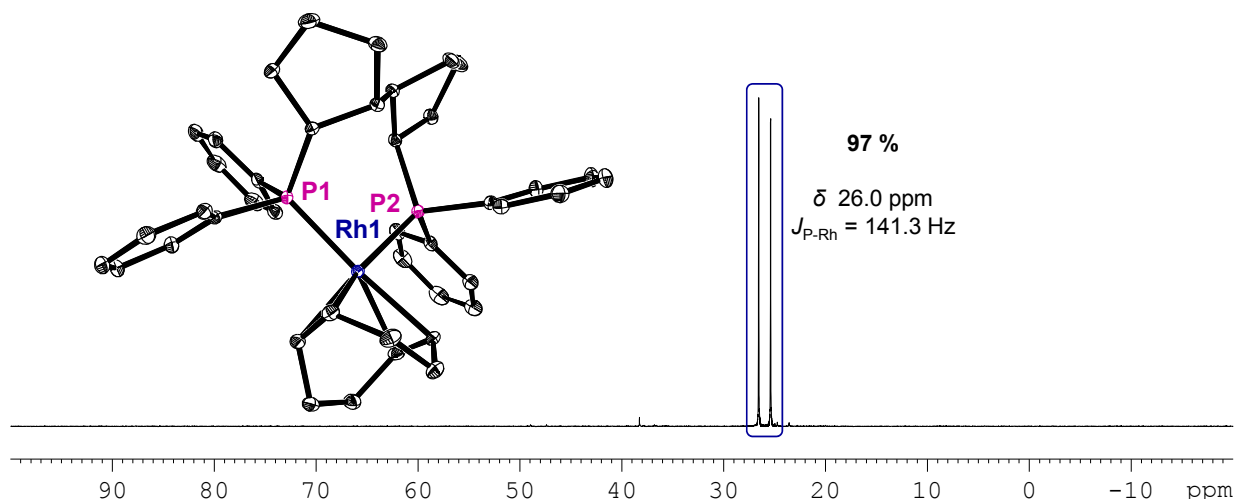


Abbildung 18. ^{31}P -NMR-Spektrum des Gemisches aus (1) und BICP in $\text{MeOH-}d_4$ unter Standardbedingungen sowie die Molekülstruktur des Kations von $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{BICP})]\text{BF}_4$; ORTEP-Darstellung, die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A 10 aufgeführt.

Zu Vergleichszwecken wird der entsprechende monomere kationische Komplex $[\text{Rh}(\text{BICP})(\text{COD})]^+$ mit BF_4^- als Gegenion synthetisiert und die Molekülstruktur durch Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelt, Abbildung 18.^{xxii} Durch Lösen der Kristalle in MeOH erhält man die entsprechenden NMR-Daten, Abbildung A 71. Auch in diesem Fall entsteht aus dem dimeren Neutralkomplex eine monomere kationische Spezies.

Wird anstelle von (1) die entsprechende NBD-Vorstufe (2) eingesetzt, erhält man den Komplex $[\text{Rh}(\text{BICP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ sowohl in THF, als auch in Toluol nur zu etwa 5 %, Abbildung A 72 und Abbildung A 73. Die zu 95 % entstandene Hauptspezies kann derzeit nicht zugeordnet werden.

2.5 Achtring bildende Bisphosphanliganden

2.5.1 XANTPHOS (4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen)

Der Effekt eines großen Bisswinkels auf die Aktivität und Selektivität der Rhodiumkomplexe katalysierten Hydroformylierung wurde gezielt von *van Leeuwen et al.* untersucht.^[64] Die dafür dargestellten Bisphosphanliganden wie beispielsweise XANTPHOS und DPEPHOS basieren auf Xanthen.

Die Umsetzung von (1) mit XANTPHOS in THF unter Standardbedingungen führt zu einem ^{31}P -NMR-Spektrum in dem zwei Komplexe belegbar sind, Abbildung A 74. Neben dem bekannten monomeren fünffach koordinierten Komplex $[\text{Rh}(\text{XANTPHOS})(\text{COD})\text{Cl}]$,^[6a] welcher zu 93 % entstanden ist, lässt sich noch eine zweite, bisher unbekannte Spezies nachweisen.

Der Ligandenaustausch, durchgeführt mit der NBD-Vorstufe (2) in THF unter Standardbedingungen, führt zu einem Gemisch aus drei Spezies, Abbildung A 75. Denkbar wäre ein Komplex, bei dem das im Rückgrat befindliche Sauerstoffatom ebenfalls am Rhodium koordiniert. Durch Vergleich mit den Literaturwerten kann die Bildung eines kationischen Komplexes $[\text{Rh}(\text{XANTPHOS})(\text{NBD})]^+$ ($\delta = 9.7 \text{ ppm}$ ($J_{\text{P-Rh}} = 142 \text{ Hz}$))^[65] ausgeschlossen werden. Aus dieser Reaktionslösung lässt sich durch Übersichten der fünffach koordinierte Komplex $[\text{Rh}(\text{XANTPHOS})(\text{NBD})\text{Cl}]$ isolieren und kristallisieren, Abbildung 19 links.^{xviii}

Erst der Einsatz des COE-Komplexes (3) führt in THF unter Standardbedingungen zum gewünschten Zielkomplex, Abbildung A 76, dessen Molekülstruktur im Rahmen dieser Arbeit erstmals bestimmt werden konnte, Abbildung 19 rechts.

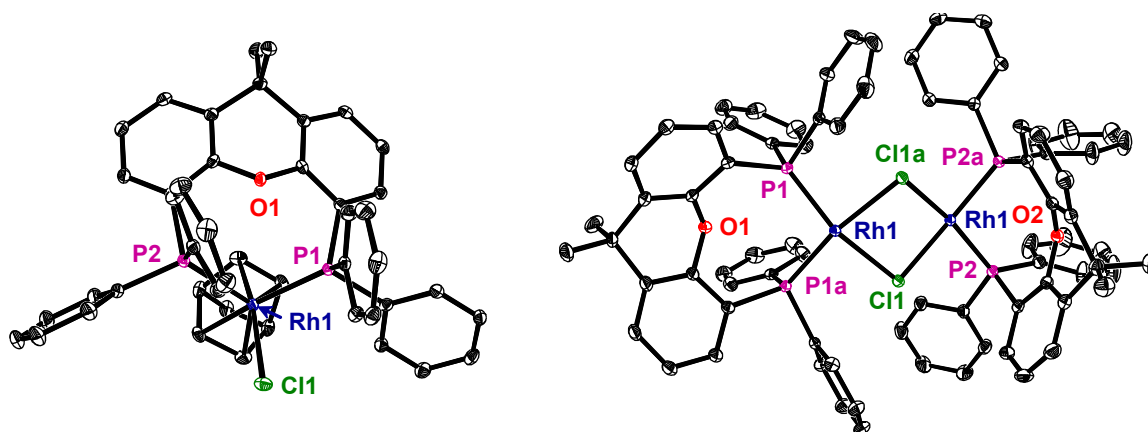


Abbildung 19. Molekülstruktur von $[\text{Rh}(\text{XANTPHOS})(\text{NBD})\text{Cl}]$ (links) sowie $[\text{Rh}(\text{XANTPHOS})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (rechts); ORTEP-Darstellung, die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A 9 und Tabelle A 5 aufgeführt.

2.5.2 DPEPHOS (Bis(2-diphenylphosphinophenyl)ether)

DPEPHOS besitzt mit 102° einen etwas kleineren natürlichen Bisswinkel als das zuvor betrachtete XANTPHOS mit 112° und ist im Vergleich zu diesem etwas flexibler.

Die Umsetzung der COD-Vorstufe (**1**) mit DPEPHOS führt in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2^{\text{xxv}}$ unter Standardbedingungen zu einem ^{31}P -NMR-Spektrum, in dem zu 80 % ein Hauptprodukt detektiert wird, welches dem des erwarteten Neutralkomplexes $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ entspricht, Abbildung 20.

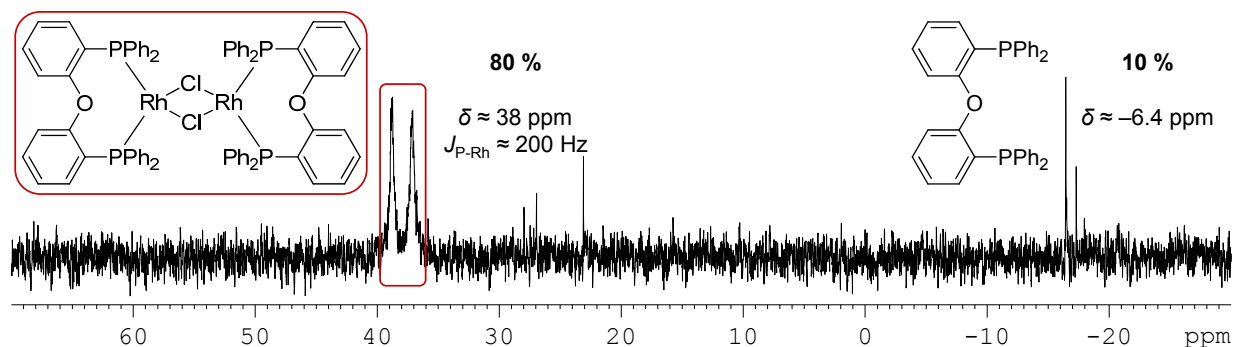


Abbildung 20. ^{31}P -NMR-Spektrum des Gemisches aus (**1**) und DPEPHOS in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{-}d_4$ unter Standardbedingungen.

Neben weiteren Signalen, die nicht zugeordnet werden können, ist noch zu 10 % freier Ligand nachweisbar.

Isolierte Kristalle des Neutralkomplexes aus $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ lassen sich aufgrund von Lösungsmittelaustritt nicht durch Röntgenbeugung messen. Auch die Verwendung von CH_2Cl_2 , THF und Benzol als Lösungsmittel, um für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle zur Bestimmung der Molekülstruktur zu erhalten, sind fehlgeschlagen.

Der Einsatz der NBD-Vorstufe (**2**) für den Ligandenaustausch in THF unter Standardbedingungen führt in quasi quantitativer Ausbeute zu einer Spezies, die anhand der Kopplung und Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum nicht dem gewünschten Zielprodukt zugeordnet werden kann, Abbildung A 77. Die ^{31}P -NMR-Daten des zu Vergleichszwecken im Rahmen dieser Arbeit dargestellten kationischen Komplexes $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\text{NBD})]^+$ mit BF_4^- als Anion,^{xxii} Abbildung 21, stimmen ebenfalls nicht mit den gefundenen Werten überein. Demzufolge wird dieser Komplextyp ebenfalls ausgeschlossen.

Es handelt sich voraussichtlich, wie schon zuvor für verschiedene Liganden gezeigt, um den fünffach koordinierten Komplex $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\text{NBD})\text{Cl}]$.^{xviii} Dafür spricht zum einen die Tatsache, dass im entsprechenden ^1H -NMR-Spektrum ausschließlich koordiniertes NBD zu finden ist, die chemischen Verschiebungen aber nicht mit denen des Ausgangskomplexes (**2**) übereinstimmen, Abbildung A 78. Andererseits kann mittels ESI-MS ein Signalsatz gefunden werden, welcher dem fünffach koordinierten Komplex $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\text{NBD})\text{Cl}]+2\text{O}$

^{xxv} Mit $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ wird 1,2-Dichlorethan abgekürzt.

entspricht. Die zwei zusätzlichen gefundenen Sauerstoffatome sind vermutlich in der starken Oxidationsempfindlichkeit des Komplexes begründet.

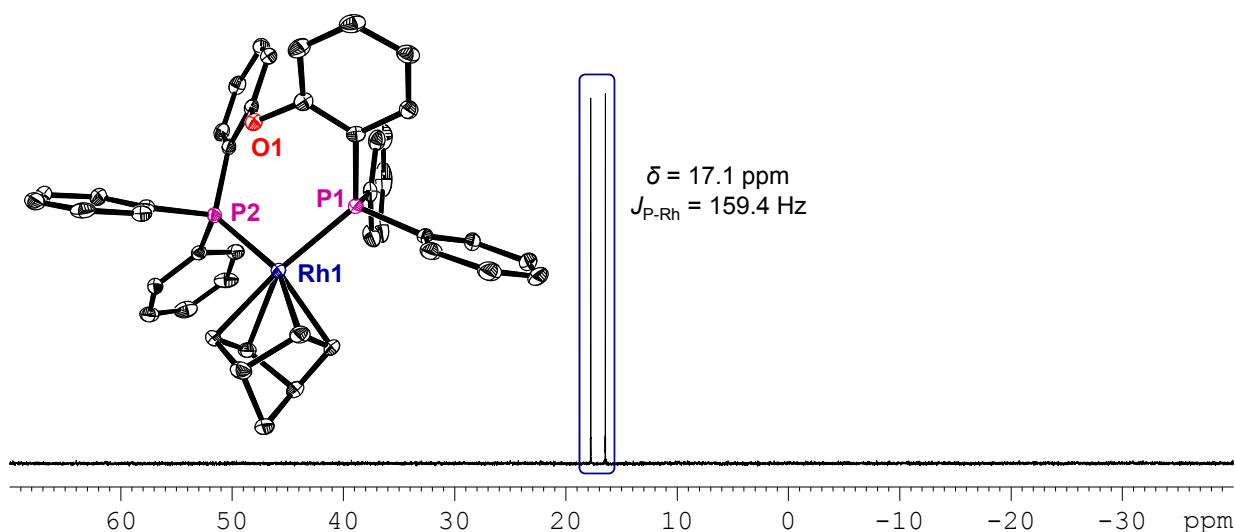


Abbildung 21. ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ gelöst in $\text{MeOH-}d_4$ sowie die Molekülstruktur des Kations in $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\text{NBD})]\text{BF}_4$; ORTEP-Darstellung, die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A 10 aufgeführt.

2.6 Ferrocenbasierte Bisphosphanliganden

2.6.1 D^i PPF (1,1'-Bis(di- i -propylphosphino)ferrocen)

Der ebenfalls quantitativ nach der *in situ* Methode aus (1) und dem achiralen Ferrocenderivat D^i PPF in THF unter Standardbedingungen gebildete Zielkomplex $[\text{Rh}(D^i\text{PPF})(\mu_2\text{-Cl})_2]$, Abbildung A 79, kann aus dem Reaktionsgemisch kristallisiert werden. Die mittels Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur ist in Abbildung 22 dargestellt.

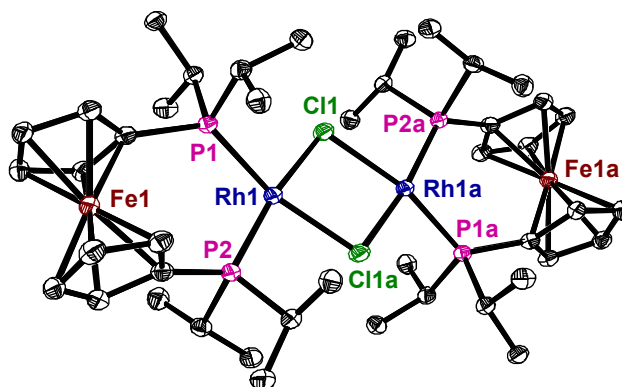


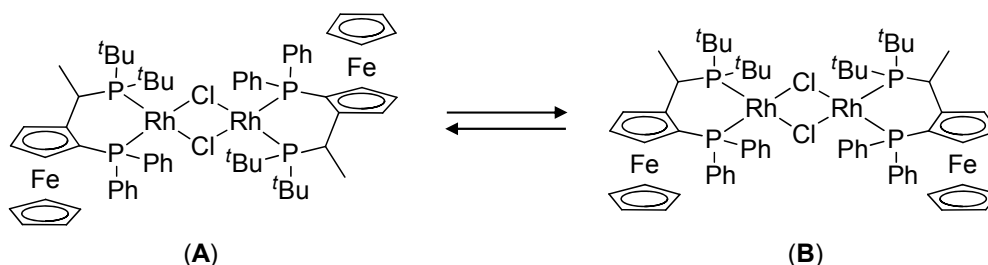
Abbildung 22. Molekülstruktur von $[\text{Rh}(D^i\text{PPF})(\mu_2\text{-Cl})_2]$; ORTEP-Darstellung, die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A 5 aufgeführt.

2.6.2 PPF-P'Bu₂ (1-(2-(Diphenylphosphino)-ferrocenyl)-ethyldi-^tbutylphosphan)

In situ generierte Neutralkomplexe mit Derivaten des JOSIPHOS, wie beispielsweise dem PPF-P'Bu₂, werden unter anderem erfolgreich für Ringöffnungsreaktionen von oxa- und azabicyclischen Alkenen eingesetzt.^[3] Merck verwendet solche *in situ* hergestellten Komplexe für die industrielle Hydrierung einer ungeschützten β -Dehydro-Aminosäure.^[66]

Mit der NBD-Vorstufe (**2**) erhält man ein ähnliches Ergebnis, wie schon mit dem COD-Komplex (**1**) im Rahmen meiner Diplomarbeit gezeigt werden konnte.^[29] Der *in situ* Umsatz von (**2**) mit PPF-P'Bu₂ in THF führt unter Standardbedingungen ebenfalls quasi quantitativ zum gewünschten Zweikernkomplex [Rh(PPF-P'Bu₂)(μ_2 -Cl)]₂, Abbildung A 80.

Eine Besonderheit des Liganden PPF-P'Bu₂ ist, dass dieser im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Liganden *C*₁-symmetrisch ist. Als Konsequenz sind zwei mögliche Anordnungen der Bisphosphanliganden im dimeren Neutralkomplex denkbar, sozusagen eine *trans*- oder *cis*-Konfiguration, Schema 8.^[67] Wie erwartet, resultiert für die Vorstufen (**1**) und (**2**) unabhängig voneinander dieselbe Gleichgewichtslage, das Verhältnis der Isomere (**A**) und (**B**) zueinander beträgt 73 : 27. Im Rahmen meiner Diplomarbeit wurde die *trans*-Form auskristallisiert, bei -100 °C gelöst, und bei dieser Temperatur NMR-spektroskopisch untersucht. Durch langsames Erwärmen der Lösung ließ sich anhand der aufgenommenen NMR-Spektren die Äquilibrierung der beiden Komplexe zeigen.^[29] Die zu 73 % vorliegende Spezies kann danach der *trans*-Form (**A**) zugeordnet werden.



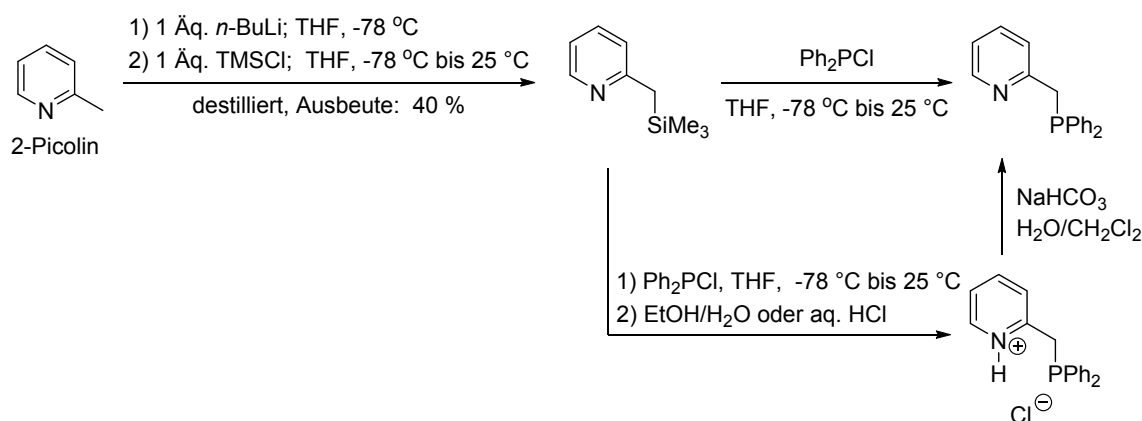
Schema 8. Gleichgewicht zwischen der *trans*- (**A**) und *cis*- (**B**) Anordnung der Liganden in [Rh(PPF-P'Bu₂)(μ_2 -Cl)]₂.

Der Ligandenaustausch mit der COD-Vorstufe (**1**) in einem Lösungsmittelgemisch aus CH₂Cl₂ und MeOH (1 : 1) unter Standardbedingungen führt zu 28 % zur entsprechenden kationischen Spezies [Rh(PPF-P'Bu₂)(COD)]⁺, Abbildung A 81. In reinem MeOH sind es bereits 64 %, Abbildung A 82. Im Gegensatz zur COD-Vorstufe (**1**) bildet sich in MeOH ausgehend von (**2**) ausschließlich der monomere kationische Komplex [Rh(PPF-P'Bu₂)(NBD)]⁺, Abbildung A 83. Die entsprechende Molekülstruktur als Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse ist bereits in Referenz [3b] veröffentlicht.

Für die oben beschriebene industrielle Anwendung des Liganden PPF-P^tBu₂ wird als Lösungsmittel MeOH verwendet.^[66] Wie auch schon für andere Bisphosphane gezeigt, bildet sich in diesem Lösungsmittel die monomere kationische Spezies. Anders ausgedrückt, die Annahme eines Neutralkomplexes als Präkatalysator ist nicht zutreffend, da am Ende der *in situ* Umsetzung ausschließlich der kationische Komplex [Rh(PPF-P^tBu₂)(NBD)]⁺ vorliegt.

2.7 Der bidentate P,N-Ligand DPPMP (2-[(Diphenylphosphino)methyl]pyridin)

Der P,N-Ligand DPPMP ist nicht kommerziell erhältlich, weshalb dieser zunächst synthetisiert wird. Zwei in der Literatur beschriebene mögliche Routen sind in Schema 9 dargestellt.^[68]



Schema 9. Darstellung von 2-[(Diphenylphosphino)methyl]pyridin nach Referenz [68].

Nach unserer Erfahrung ist die Synthese über das HCl-Salz zu bevorzugen, da sich DPPMP·HCl problemlos umkristallisieren und somit schon die Vorstufe leicht rein darstellbar ist, wie das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt, Abbildung A 84 und Abbildung A 85. Die bisher nicht in der CCDC-Datenbank (Cambridge Crystallographic Data Centre) vorhandenen Molekülstrukturen des DPPMP·HCl sowie des DPPMP wurden jeweils durch Röntgenkristallstrukturanalyse abgesichert, Abbildung 23. Für eine genaue Zuordnung der Signale in den NMR-Spektren wird darüber hinaus das Oxid des Liganden gezielt durch ein Gemisch aus Aceton und H₂O₂ hergestellt und charakterisiert, Abbildung A 86.

Das Salz DPPMP·HCl kristallisiert in der chiralen Raumgruppe *P*₂₁₂₁ (Flack Parameter 0.00(3)) aus. Die gefundene planare Chiralität resultiert aus den gebildeten intramolekularen Wasserstoffbrücken des Chloridions (Cl1) zum Proton am Stickstoff (H1) und zu einem Wasserstoff eines Phenylringes (H18). Der Kontakt Cl1-H1* ist mit 2.04 Å als starke Wechselwirkung einzuschätzen. Dagegen ist die Wasserstoffbrückenbindung Cl1-H18 mit 2.83 Å als schwach zu bezeichnen. H1 wird direkt aus gefundener Elektronendichte verfeinert.

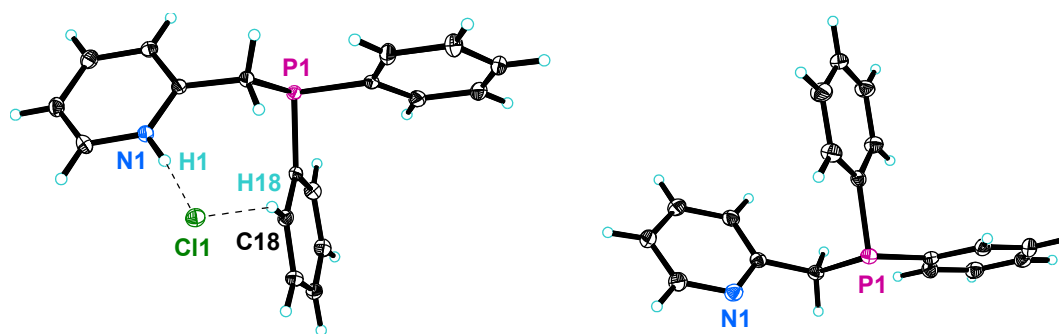


Abbildung 23. Molekülstrukturen von DPPMP·HCl und DPPMP; ORTEP-Darstellung, die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für DPPMP·HCl: P1-C1 1.857(1), P1-C7 1.839(1), P1-C13 1.835(1), N1-H1 0.92(2), Cl1···H1 2.04(2), N1···Cl1 2.984(2), C1-P1-C7 100.14(5), C1-P1-C13 104.55(4), C7-P1-C13 98.28(4). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für DPPMP: P1-C1 1.852(2), P1-C7 1.842(2), P1-C13 1.834(2), C1-P1-C7 99.42(6), C1-P1-C13 101.52(7), C7-P1-C13 99.98(6), Cl1-H1-N1 3.1.

Der *in situ* Ligandenaustausch, durchgeführt mit der COD-Vorstufe (**1**) und DPPMP als Ligand in THF unter Standardbedingungen, zeigt im entsprechenden ^{31}P -NMR-Spektrum die Bildung von nur einer Spezies, Abbildung 24. Während das ^{31}P -NMR-Spektrum in THF zu einem breiten Signalsatz führt, ist dies in CH_2Cl_2 nicht zu beobachten, Abbildung A 87. Die Basis für die Dynamik in THF bleibt offen, möglicherweise sind die weniger stabilen Rh-N-Wechselwirkung verantwortlich, sprich die alternativ denkbare Koordination von THF.

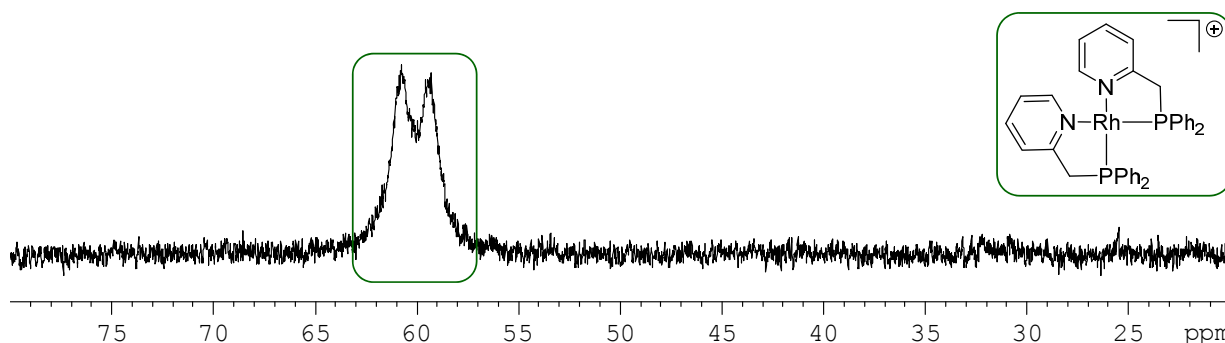


Abbildung 24. ^{31}P -NMR-Spektrum des *in situ* Reaktionsgemisches aus (**1**) und DPPMP in THF-d_8 unter Standardbedingungen.

Weiterhin lässt sich aus dem ^1H -NMR-Spektrum erkennen, dass COD noch am Rhodium koordiniert, die Verschiebungen jedoch nicht mit denen des Ausgangskomplexes (**1**) übereinstimmen. Entsprechend der Stöchiometrie ist im gleichen Verhältnis freies COD nachweisbar, Abbildung A 88. Es bildet sich also nicht der vermutete neutrale Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPMP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$. Durch Übersichten der *in situ* Reaktionslösung werden Kristalle erhalten, die Molekülstruktur ist in Abbildung 25 dargestellt.

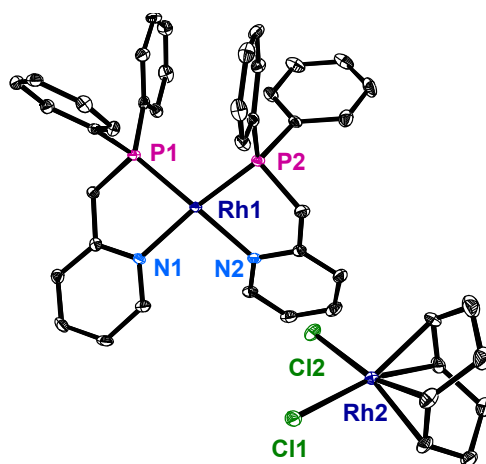


Abbildung 25. Molekülstruktur von $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$; ORTEP-Darstellung, Ellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersicht halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A 7 aufgeführt.

Es handelt sich um ein quadratisch planar angeordnetes 16-Elektronen-Rhodium(I)-Kation, welches durch zwei DPPMP Liganden koordiniert wird, und um das bekannte vierfach koordinierte 16-Elektronen-Rhodium(I)-Anion, welches ein chelatisierend gebundenes COD sowie zwei kovalent gebundene Cl-Atome enthält. Während das Anion aus der Literatur bekannt ist,^[69] wird das Kation erstmals beschrieben.

2.8 Strukturdiskussion der Neutralkomplexe

Charakteristische Abstände und Winkel von *neutralen Zweikernkomplexen* des Typs $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ sind in Tabelle A 5 vergleichend aufgelistet. Neben den fünf neu in dieser Arbeit durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisierten Komplexen dieser Art werden drei weitere aus eigenen Vorarbeiten^[29] und sieben bereits in der Cambridge Strukturdatenbank (CSD) erfassten Komplexe vom Typ $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ in der folgenden Betrachtung berücksichtigt.^{xxvi}

Die chelatisierend koordinierenden Bisphosphanliganden weisen Rh-P Abstände im erwarteten Bereich zwischen 2.176(1) Å und 2.241(1) Å auf. Interessant ist der Fakt, dass diese beiden Grenzwerte in *einem* Komplex, dem einzigen mit einem C_1 -symmetrischen Liganden: $[\text{Rh}(\text{PPF-P}^t\text{Bu}_2)(\mu_2\text{-Cl})_2]$, gefunden werden. Die beiden P-Atome weisen aufgrund der verschiedenen Substituenten unterschiedliche elektronische Eigenschaften auf.

Der Bisswinkel (P-Rh-P) liegt für alle Komplexe in einem Bereich zwischen 75.23(10)° für den Komplex mit dem Vierring bildenden Chelatliganden D'BPM und 102.64(3)° mit dem Achtring bildenden Chelatliganden in $[\text{Rh}(\text{XANTPHOS})(\mu_2\text{-Cl})_2]$. Die Bisswinkel mit den

^{xxvi} Die Betrachtungen beschränken sich auf aryl- oder alkylsubstituierte P-Atome im Bisphosphan.

Liganden, welche siebengliedrige Ringstrukturen ausbilden (BINAP, SEGPPOS, DM-SEGPPOS, BICP) liegen alle um 90° , die für Rhodium(I) energetisch begünstigte quadratisch planare Koordination.

Die Rh-Rh Abstände liegen zwischen $3.025(1) \text{ \AA}$ (DPPE) und $3.718(2) \text{ \AA}$ (D'PPF). Bisher galt der Abstand von 3.511 \AA , welcher im Komplex mit dem Liganden MeO-F₁₂-BIPHEP^[70] gefunden wurde, als der größte. Begründet wurde diese Vergrößerung des Rh-Rh Abstandes als Konsequenz aus der schwachen σ -Donorfähigkeit des Liganden, welche sich ungünstig auf das d_{z^2} -Orbital des Rhodiums auswirkt. Gleiches gilt für den erstmals in dieser Arbeit durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisierten neutralen Zweikernkomplex mit dem Liganden D'PPF. Der Diederwinkel Cl-Rh-Cl/Cl-Rh-Cl um die gemeinsame Cl-Cl-Achse weitet sich auf $180.00(7)^\circ$. Das heißt, sowohl die beiden Rhodiumatome, als auch die Chloratome liegen in einer Ebene. Neben den elektronischen Ursachen spielen hier wahrscheinlich auch sterische Gründe eine wichtige Rolle.

Das relativ unflexible Rückgrat ist ungünstig für eine optimale quadratisch planare Koordination, wodurch es zu einer deutlichen Verzerrung in Richtung einer tetraedrischen Geometrie kommt. Dieser Effekt tritt vor allem mit den Liganden PPF-P'Bu₂ und DM-SEGPPOS auf. Der Diederwinkel P-Rh-P/Cl-Rh-Cl, als Winkel der beiden Ebenen P-Rh-P und Cl-Rh-Cl mit Rhodium als gemeinsamen Drehpunkt, ist bei $[\text{Rh}(\text{PPF-P'Bu}_2)(\mu_2\text{-Cl})_2]$ auf $27.98(2)^\circ$ geweitet. Eine größere Abweichung von der planaren Geometrie bezüglich der Ebenen P-Rh-P/Cl-Rh-Cl wird nur noch im $[\text{Rh}(\text{DM-SEGPPOS})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ mit $32.17(7)^\circ$ gefunden. Auch hierfür sind offenbar sterische Ursachen verantwortlich.

Charakteristische Abstände und Winkel von neutralen Zweikernkomplexen des Typs $[(\text{Diolefin})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{Bisphosphan})]$ sind in Tabelle A 6 zusammengefasst. Zusätzlich zu der erstmals in dieser Arbeit veröffentlichten Molekülstruktur des $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{BINAP})]$ wird eine weitere aus eigenen Vorarbeiten^[29] in die Betrachtungen einbezogen. Neben diesen beiden sind bisher keine weiteren analogen Strukturen in der Cambridge Strukturdatenbank hinterlegt.

Sowohl der Rh-P Abstand als auch der Bisswinkel ist in den Komplexen mit identischen Liganden, also $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})_2]/[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{BINAP})]$ beziehungsweise $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\mu_2\text{-Cl})_2]/[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{DPPE})]$ im Rahmen der Standardabweichungen gleich. Auffallend ist hier jedoch eine deutliche Vergrößerung des Rh-Rh Abstandes von $3.287(1) \text{ \AA}$ in $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ auf $3.581(1) \text{ \AA}$ im $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{BINAP})]$. Dies wird durch eine Aufweitung des Diederwinkels Cl-Rh1-Cl/Cl-Rh2-Cl um die gemeinsame Cl-Cl-Achse von 126.18° auf $168.40(4)^\circ$ erreicht. Die Ursache hierfür ist unklar, da andererseits im Falle des Paares $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\mu_2\text{-Cl})_2]/[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{DPPE})]$ mit 3.025 und $3.005(1) \text{ \AA}$ die kleinsten Rh-Rh Abstände aller in dieser Arbeit betrachteten zweikernigen Rhodiumkomplexe beobachtet werden.

Die charakteristischen Abstände und Winkel von fünffach koordinierten *neutralen Einkernkomplexen* vom Typ $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diolefin})\text{Cl}]$ sind in Tabelle A 9 aufgelistet. In dieser Arbeit werden vier Komplexe dieser Art durch eine Molekülstruktur beschrieben. In der Cambridge Strukturdatenbank ist nur ein weiterer fünffach koordinierter, neutraler Einkernkomplex zu finden, welcher in die folgende kurze Strukturdiskussion einbezogen wird. Durch die Koordination eines fünften Liganden in den Komplexen vom Typ $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diolefin})\text{Cl}]$ wird die optimale quadratisch planare Koordinationsgeometrie aufgehoben. Das Chloratom ist nur schwach koordiniert, der Abstand von etwa 2.60 Å befindet sich im oberen Bereich bisher beobachteter terminaler Cl-Rh Bindungen, welche im Mittel bei 2.43 Å liegen.^[71] Der Diederwinkel der Ebenen P-Rh-P/C_M-Rh-C_M um den gemeinsamen Drehpunkt Rhodium in Richtung tetraedrischer Verzerrung, weitet sich durch die zusätzliche Koordination von zum Beispiel 10.63° in $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})]\text{BF}_4$ ^[72] auf 20.73° in $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$. Im Falle des NBD-Analogons vergrößert sich dieser Winkel sogar von 2.53° auf 32.69°. Der Abstand des Rhodiumatoms zur Ebene P, P, C_M, C_M beträgt in der quadratisch planaren Koordination im $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})]\text{BF}_4$ 0.076 Å und im $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ 0.022 Å. Dieser Abstand vergrößert sich im $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$ auf 0.283 Å und im $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{NBD})\text{Cl}]$ auf 0.371 Å. Die Koordination kann hier sowie in $[\text{Rh}(\text{DPPB})(\text{NBD})\text{Cl}]$ als tetragonale Pyramide beschrieben werden. Das Chlor befindet sich an der Spitze, COD und DPPP koordinieren an der Basis. Die Bindungslängen Rh-P ändern sich nicht. Die Komplexe $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$, $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{NBD})\text{Cl}]$ und $[\text{Rh}(\text{DPPB})(\text{NBD})\text{Cl}]$ können nicht direkt mit $[\text{Rh}(\text{XANTPHOS})(\text{NBD})\text{Cl}]$ und dem bereits bekannten Neutralkomplex $[\text{Rh}(\text{XANTPHOS})(\text{COD})\text{Cl}]$ ^[5a] verglichen werden. Hier verlängert sich eine Rh-P Bindung deutlich um ca. 0.35 Å, verglichen mit lediglich 0.05 Å bei den zuvor betrachteten Komplexen. Andererseits liegt die Cl-Rh-Bindung genau im Erwartungsbereich für terminale Cl-Rh-Bindungen.^[71] Zusätzlich dreht sich das COD vollständig aus der optimalen quadratisch planaren Koordinationsgeometrie, der Diederwinkel P-Rh-P/C_M-Rh-C_M um Rhodium als Drehpunkt beträgt 72.06(2)° beziehungsweise 83.08°. Die Koordinationsphäre um das zentrale Rhodium kann hier als trigonale Bipyramide beschrieben werden, das Chloratom sowie eine C=C Doppelbindung bilden dabei die Spitzen.

2.9 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel beschriebenen systematischen Untersuchungen zeigen, dass die überwiegend angewandte *in situ* Methode zur Bildung von neutralen Rhodiumkomplexen des Typs $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-X})_2]$, die als Präkatalysatoren für verschiedenste Katalysen eine breite Anwendung finden, in vielen Fällen ungeeignet ist. Die verwendeten Rhodiumvorstufen $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ **(1)**, $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ **(2)**, $[\text{Rh}(\text{COE})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ **(3)** sowie

$[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-OH})]_2$ (**4**), umgesetzt mit zwei Äquivalenten des bidentaten Chelatliganden führen nicht wie allgemein angenommen selektiv nur zu *einem* Produkt. Die Ergebnisse der praktisch ausschließlich genutzten *in situ* Darstellung werden stark von dem Bisphosphan, vom Olefin in der Katalysatorvorstufe, dem Lösungsmittel und der Temperatur, aber auch von der Zeit beeinflusst.

Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass nur einige Liganden unter den gewählten üblichen Standardbedingungen quantitativ zum erwarteten Neutralkomplex führen. Zum Beispiel ist in THF bei Raumtemperatur die Ausbeute mit den Liganden BINAP, SEGPHOS, DM-SEGPHOS, BICP, D'PPF und PPF-P'Bu₂ quasi quantitativ, wenn die COD-Vorstufe (**1**) verwendet wird. Im Falle der Liganden DPPP und DPPB erweist sich der COE-Komplex (**3**) unter denselben Bedingungen als geeignete Vorstufe.

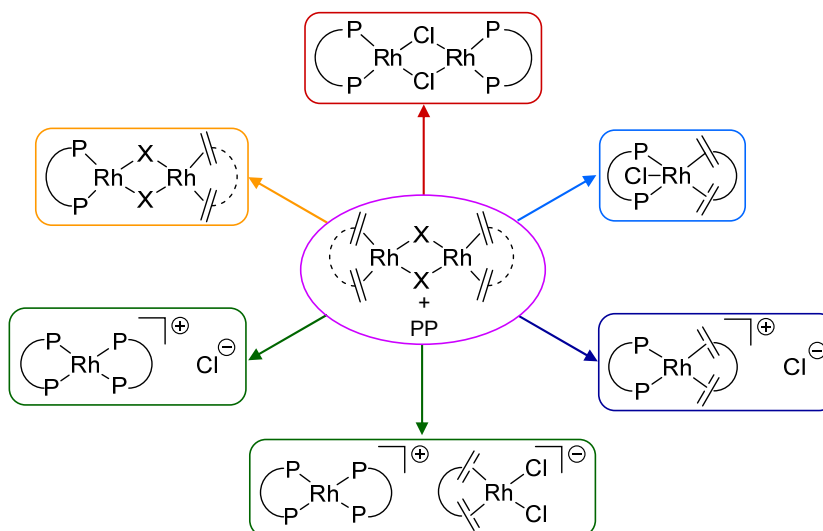
Hingegen zeigen die Resultate ebenfalls, dass in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen verschiedene Rhodiumspezies parallel zum Zielkomplex vorliegen können. Beispielsweise wird bei der Verwendung des COD-Komplexes (**1**), als auch beim NBD- (**2**) und COE-Komplex (**3**) mit den Liganden DPPE, DIPMAP und Me-DUPHOS in THF unter Standardbedingungen neben dem Zielkomplex stets die Bildung des Intermediates $[(\text{Diölefin})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{Bisphosphan})]$ und eines kationischen Komplexes $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})_2]^+$ beobachtet. Letzterer entsteht mit der COD-Vorstufe (**1**) unter Standardbedingungen ebenfalls mit SEGPHOS, SYNPHOS und DIFLUORPHOS in CH₂Cl₂ als Lösungsmittel. In einigen Fällen werden unerwartete Komplexe sogar quantitativ gebildet. Zum Beispiel wenn DPPB oder DPPP mit dem NBD-Komplex (**2**) in THF unter den üblichen Bedingungen umgesetzt werden.

Unerwartete Komplexe wie $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diölefin})]^+$, $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})_2]^+$ und $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diölefin})\text{Cl}]$, Schema 10, konnten NMR-spektroskopisch und in vielen Fällen auch durch Röntgenkristallstrukturanalyse belegt werden.

Ein wichtiger Punkt für die Katalyse ist das eingesetzte Lösungsmittel, wie beispielsweise für BINAP als Ligand mit der NBD-Vorstufe in Abbildung 12 gezeigt wird. Viele Reaktionen in der homogenen Katalyse werden in CH₂Cl₂ durchgeführt. Basierend auf den vorgestellten Ergebnissen entstehen in CH₂Cl₂ allerdings häufig Gemische verschiedener unbekannter Spezies, weshalb Ergebnisse katalytischer Reaktionen in CH₂Cl₂ vorsichtig zu bewerten sind.

Wird die *in situ* Prozedur in MeOH durchgeführt, kommt es für alle untersuchten Liganden zur Bildung von kationischen Komplexen, in einigen Fällen sogar quantitativ. Dies ist bei den Liganden DIOP und BICP umgesetzt mit der COD-Vorstufe (**1**) sowie BINAP und PPF-P'Bu₂ mit der NBD-Vorstufe (**2**) der Fall. Eine Ausnahme bildet der Ligandenaustausch mit dem sterisch sehr anspruchsvollen DTBM-SEGPHOS. Die Reaktion mit dem NBD-Komplex (**2**) führt ebenfalls zur Bildung des kationischen Komplexes des Typs

$[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diolefin})]^+$, allerdings in dem deutlich schwächer koordinierenden Lösungsmittel CH_2Cl_2 .



Schema 10. Darstellung der nachgewiesenen Komplextypen, die bei der *in situ* Generierung neutraler Zweikernkomplexe entstehen.

Schließlich ist auch die Reaktionstemperatur, bei der die Katalyse durchgeführt wird, wichtig. Der Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der *in situ* Synthesen dokumentiert sich deutlich mit den Liganden DPPE und Me-DUPHOS. Die Bildung von $[\text{Rh}(\text{Me-DUPHOS})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ aus **(1)** in THF ist nur bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit quantitativen Ausbeuten möglich, im Falle des $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ sind dagegen mit derselben Katalysatorvorstufe $125\text{ }^\circ\text{C}$ nötig.

3 Untersuchung der Bildungssequenz μ_2 -chloro-verbrückter Rhodium(I)-Zweikernkomplexe

3.1 Einführung

Wie in der Einleitung gezeigt, werden neutrale zweikernige Rhodiumkomplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ oft als Präkatalysatoren in der homogenen Katalyse eingesetzt. In der Praxis werden diese Komplexe in der Regel *in situ* durch einen zweifachen Ligandenaustausch mit der Vorstufe $[\text{Rh}(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ und dem entsprechenden Bisphosphan synthetisiert. Dabei wird allgemein angenommen, dass der erwartete Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ sich praktisch augenblicklich in quantitativer Ausbeute bildet und somit direkt nach dem Mischen der Komponenten als Präkatalysator zur Verfügung steht. Diese Annahmen treffen zwar für einige Systeme zu, wie die experimentellen Ergebnisse in Kapitel 2 jedoch belegen, ist dies häufig nicht der Fall.

Die *in situ* Umsetzung der COD-Vorstufe (**1**) mit den Liganden BINAP, SEGPHOS, DM-SEGPHOS und DIFLUORPHOS in THF zum Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ erfolgt quasi quantitativ. Die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestätigen ebenfalls, dass bei der Zugabe von unterstöchiometrischen Mengen an Ligand prinzipiell die Bildung des Intermediates $[(\text{Diolefin})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{Bisphosphan})]$ zu beobachten ist, was der allgemeinen Vorstellung des stufenweisen Ligandenaustausches entspricht, Schema 4. Die Bildung des Intermediates führt zu einem deutlichen Farbumschlag, welcher häufig als Indikator für die Bildung der Zielspezies interpretiert wird.

Da bei diesen Systemen keine Nebenprodukte beobachtet werden, sind diese für kinetische Untersuchungen zur *Bildungsgeschwindigkeit* der zweikernigen Neutralkomplexe, für die es in der Literatur praktisch keine Angaben gibt, mithilfe von UV-Vis-spektroskopischen Messungen geeignet.

Neben der Quantifizierung dieser klassischen Vorstellung des Ligandenaustausches soll auch die Bildung von unerwarteten Reaktionsprodukten näher untersucht werden. Im vorangegangenen Kapitel 2 hat sich herausgestellt, dass in einigen Fällen das Ergebnis der *in situ* Prozedur ein monomerer fünffach koordinierter Komplex $[\text{Rh}(\text{Diolefin})(\text{Bisphosphan})\text{Cl}]$ ist, welcher zum Teil in quantitativen Ausbeuten vorliegt. Zudem deutet sich ein Gleichgewicht zwischen diesem Komplextyp und der Zielspezies $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ an. Da die Reaktionslösung der *in situ* Umsetzung direkt für die Katalyse eingesetzt wird, bleibt das freigesetzte Diolefin der Vorstufe in Lösung. Damit ist zumindest die stöchiometrische Voraussetzung für die Koordination des Diolefins gegeben, sprich die Bildung der fünffach

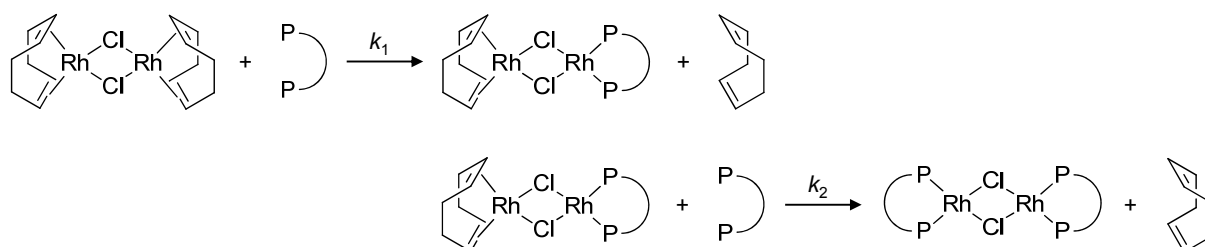
koordinierten Komplexe. Aus diesem Grund scheinen systematische Untersuchungen zur Stellung dieser Komplexe in der Bildungssequenz erforderlich.

Bei dem in Kapitel 2 untersuchten *in situ* Umsatz von neutralen Diolefin-Vorstufen mit Bisphosphan-Liganden wird häufig auch die Bildung von kationischen Komplexen wie $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})_2]^+$ und $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diolefin})]^+$ beobachtet. Die Rolle dieser Komplexe bei der Bildung der Zielspezies $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ soll ebenfalls näher untersucht werden.

3.2 Quantifizierung der klassischen Bildungssequenz

Die Untersuchungen der Kinetik der stufenweisen *in situ* Bildung der μ_2 -chloro-verbrückten Bisphosphan-Neutralkomplexe nach der klassischen Vorstellung, Schema 11, erfolgt mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie (Diodenarray in Kombination mit einer Stopped-Flow Einheit)^[73] in Zusammenarbeit mit Frau König. Diese Methode bietet sich an, da orientierende Versuche gezeigt haben, dass die Bildung relativ schnell und mit einem Farbumschlag verbunden ist.^[54] Die erhaltenen Ergebnisse sind bereits in Referenz [53] publiziert.

Ausgehend von der COD-Vorstufe (**1**) bildet sich im ersten Schritt das Intermediat $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{Bisphosphan})]$, dessen Molekülstruktur für die Liganden BINAP und DPPE bestimmt werden konnte. Der Austausch des zweiten COD führt anschließend zum erwarteten Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})]_2$, Schema 11.



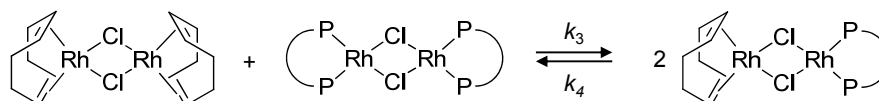
Schema 11. Reaktionssequenz der konkurrierenden Folgereaktion zur Bildung von $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ ausgehend von $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**1**).

Es handelt sich kinetisch gesehen um eine irreversible, konkurrierende Folgereaktion jeweils zweiter Ordnung, bereits mit Bisphosphan gebildetes Intermediat reagiert mit weiterem Bisphosphan zum Endprodukt.

Systematische Untersuchungen zeigen, dass parallel zu den beiden beschriebenen Teilreaktionen auch noch eine dritte, unerwartete und bisher offensichtlich nicht in der Literatur beschriebene Nebenreaktion zu berücksichtigen ist.

Werden isolierte Kristalle des Intermediates wie beispielsweise $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{BINAP})]$ erneut gelöst, lassen sich im ^{31}P -NMR-Spektrum neben Signalen des Intermediates auch die

des Endproduktes $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$, Abbildung 10, und entsprechend der Stöchiometrie der Reaktion im ^1H -NMR-Spektrum die Signale des Ausgangskomplexes $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ detektieren, Abbildung A 30. Diese drei Signalsätze werden ebenfalls erhalten, wenn man $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ und $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ äquimolar miteinander mischt. Das bedeutet, die intermediäre Spezies $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{Bisphosphan})]$ steht offensichtlich im Gleichgewicht mit dem Ausgangsstoff (**1**) und dem Zielkomplex, Schema 12.



Schema 12. Gleichgewicht zwischen $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ und $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ mit dem Intermediat $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{Bisphosphan})]$.

Formal lässt sich die Existenz aller drei Spezies nebeneinander nach Auflösen des isolierten Intermediates $[(\text{Diolfin})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{Bisphosphan})]$ auch erklären, wenn man annimmt, dass der erste Schritt von Schema 11 reversibel ist und das wieder frei gewordene Bisphosphan schnell mit dem verbliebenem Intermediat zum dimeren neutralen Rhodiumkomplex $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ reagiert. Voraussetzung hierfür ist freies COD, welches jedoch beim erneuten Lösen des isolierten intermediären Komplexes $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{Bisphosphan})]$ nicht vorliegt. Das in Schema 12 dargestellte Gleichgewicht liegt also *parallel* zu dem in Schema 11 gezeigten stufenweisen Ligandenaustausch vor.

Zunächst wird das in Schema 12 beschriebene Gleichgewicht separat UV-Vis-spektroskopisch untersucht, da erst mit den erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_3 und k_4 die optimalen experimentellen Bedingungen für die Untersuchung der beiden in Schema 11 beschriebenen Teilreaktionen festgelegt werden können, um diese jeweils separat voneinander zu untersuchen.

Die prinzipielle Reversibilität der in Schema 11 beschriebenen zwei Teilschritte kann zunächst nicht a priori ausgeschlossen werden.^{xxvii} Zur Klärung dieser Hypothese wird zunächst von den vier Liganden BINAP, SEGPHOS, DM-SEGPHOS und DIFLUORPHOS eine Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) und Bisphosphan im unterstöchiometrischen Verhältnis (1 : 0.3 bis 1) in THF bei Raumtemperatur generiert und NMR-spektroskopisch untersucht. Es entstehen Gemische aus Start- und Zielkomplex sowie, in Abhängigkeit vom Anteil des Bisphosphanliganden, des Intermediates in einem deutlichen Überschuss. Diese Lösungen werden mit 40 bis 100 Äquivalenten COD versetzt und das Gemisch erneut NMR-spektroskopisch untersucht. Es kann in keinem Fall eine Änderung der Signalverhältnisse im ^{31}P -NMR-Spektrum festgestellt werden und auch im ^1H -NMR-Spektrum ist anhand der

^{xxvii} Die Irreversibilität des zweiten Teilschrittes wurde bereits im Kapitel 2.4.3 für ein Beispiel belegt.

olefinischen Protonen des koordinierten COD keine Erhöhung der Signalintensität des Ausgangskomplexes (**1**) nachweisbar. Der erste Schritt der Folgereaktion ist also, zumindest für die Systeme mit BINAP, SEGPPOS, DM-SEGPPOS sowie DIFLUORPHOS als Ligand irreversibel.

Eine ähnliche Versuchsdurchführung erfolgt für die Untersuchung des zweiten Teilschrittes. Ein Gemisch aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ und Bisphosphan im Verhältnis 1 : 1.8 bis 2 in THF bei Raumtemperatur wird NMR-spektroskopisch vor und nach der Zugabe von COD (50 bis 500 Äquivalente) untersucht. Auch hier kann keine Änderung der Signalintensitäten beobachtet werden. In allen Fällen ist, in Abhängigkeit von der Konzentration des Bisphosphanliganden, hauptsächlich der Zielkomplex detektierbar. Da in den ^{31}P -NMR-Spektren kein freier Ligand nachweisbar ist, auch nicht bei einem Überschuss an COD, kann der zweite Teilschritt der Folgereaktion gemäß Schema 11 ebenfalls als irreversibel angenommen werden. Die zugehörigen NMR-Spektren sind nach Liganden geordnet in Abbildung A 89 bis Abbildung A 112 dargestellt.

Die im Rahmen der Promotion von Frau König bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k_1 bis k_4 sind in Tabelle 1 zusammengefasst.^[53,54]

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten des Ligandenaustausches mit BINAP, SEGPPOS, DM-SEGPPOS und DIFLUORPHOS entsprechend Schema 11 und Schema 12.

Ligand	k_1 [l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]	k_2 [l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]	k_3 [l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]	k_4 [l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]	$t_{98\% \text{ conv.}}^{[a]}$ [min]
BINAP	1790	18	39.3	1.10	22
SEGPPOS	10617	121	16.7	1.43	3
DM-SEGPPOS	13466	14	0.3	0.60	28
DIFLUORPHOS	8080	220 ^[b]	-	-	2

[a] 98 % Umsatz in Gegenwart von $c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ und $c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Ligand.

[b] Aufgrund der hohen Oxidationsempfindlichkeit von $[\text{Rh}(\text{DIFLUORPHOS})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ handelt es sich bei der Geschwindigkeitskonstanten um einen Näherungswert.

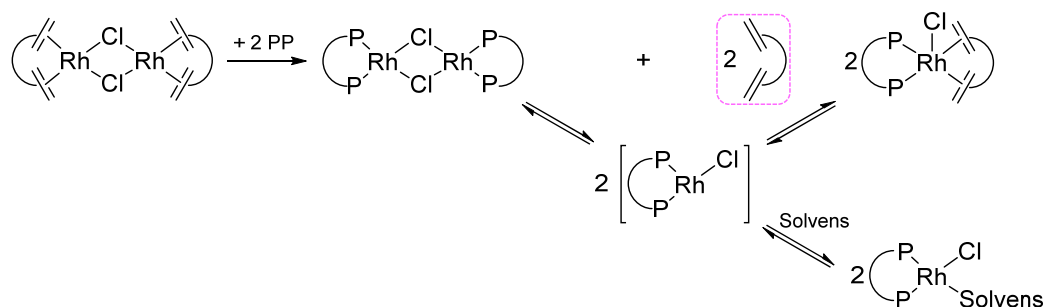
Für alle untersuchten Liganden ist der erste Schritt, der Austausch des ersten COD und die damit verbundene Bildung des Intermediates $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{Bisphosphan})]$ wesentlich schneller als der darauf folgende zweite Ligandenaustausch, welcher dann zur Bildung der eigentlichen Zielspezies $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ führt. Der in der Literatur gelegentlich beschriebene schnelle Farbwechsel bei der *in situ* Darstellung der zweikernigen Neutralkomplexe ist also nur ein Indikator für die Bildung des Intermediates und nicht charakteristisch für die Bildung des Zielkomplexes, wie der Farbumschlag üblicherweise interpretiert wird. Dieser zweite Schritt ist also geschwindigkeitsbestimmend. Die

experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k_3 und k_4 für das Gleichgewicht nach Schema 12 zeigen, dass im Falle des BINAP und SEGPHOS das Gleichgewicht auf der Seite des Intermediates liegt, anders als beim DM-SEGPHOS. Diese parallel zur Folgereaktion auftretende Gleichgewichtsreaktion hat bei dem System mit BINAP den größten Einfluss. Unabhängig vom diesem zum Teil kontraproduktiven Gleichgewicht wird für alle Liganden unter relevanten *in situ* Bedingungen quantitativ der dimere Neutralkomplex gebildet.^[53]

Mit einer Katalysatorkonzentration von $c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ liegen die Zeiten bis zu einem Umsatz von 98 % bei BINAP und DM-SEGPHOS mit 22 min und 28 min unerwartet hoch, Tabelle 1. Wird die Konzentration auf $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ herabgesetzt, steigt der Zeitraum auf 44 min beziehungsweise 56 min. Es handelt sich wie erwähnt um eine Reaktion zweiter Ordnung. Der *in situ* Ligandenaustausch erfolgt demnach nicht wie üblicherweise angenommen „augenblicklich“. Nach unseren kinetischen Untersuchungen stehen die resultierenden dimeren Bisphosphan-Neutralkomplexe als Präkatalysatoren also nicht unmittelbar nach Zusammengeben der *in situ* Komponenten für die Katalyse zur Verfügung!

3.3 Fünffach koordinierte Rhodiumkomplexe

Wird die Reaktionslösung der *in situ* Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ mit dem Bisphosphan direkt für die Katalyse eingesetzt, enthält dieselbe weiterhin das freigesetzte Diolefin. Denkbar ist also auch die Stabilisierung der als katalytisch aktiv angenommenen monomeren Spezies durch die Koordination des freien Diolefins, was zu einem fünffach koordinierten 18-Valenzelektronen Komplex $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diolefin})\text{Cl}]$ führt, Schema 13.



Schema 13. Mögliche Reaktionsprodukte für die Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ mit einem Bisphosphanliganden.

Solche Komplexe sind zwar prinzipiell aus der Literatur bekannt und werden auch als Intermediate für weitere Umsetzungen diskutiert,^[74,46] umfassend charakterisiert sind jedoch nur wenige Spezies. So haben Bakos *et al.* den Komplex $[\text{Rh}(\text{BDPP})(\text{NBD})\text{Cl}]$

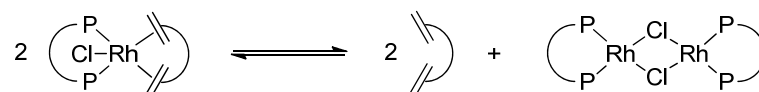
(BDPP = 2,4-bis(diphenylphosphino)pentane)^{xxviii} in Lösung und als Feststoff mit Hilfe der ³¹P-NMR-Spektroskopie ausführlich charakterisiert.^[75] Für den Liganden XANTPHOS ist die Molekülstruktur des [Rh(XANTPHOS)(COD)Cl] als Ergebnis einer Röntgenkristallstrukturanalyse publiziert.^[6a]

Durch die systematischen Untersuchungen in Kapitel 2 konnten im Rahmen dieser Arbeit mehrfach derartige fünffach koordinierte Spezies belegt werden. Unklar ist jedoch, ob und unter welchen Bedingungen der *in situ* Umsetzung von [Rh(Diolefin)(μ₂-Cl)]₂ mit Bisphosphanen diese Komplexe entstehen, sowie die Quantifizierung ihrer Bildung.

Der in Kapitel 2 beschriebene Ligandenaustausch mit der Diolefinvorstufe [Rh(Diolefin)(μ₂-Cl)]₂ mit den Bisphosphanen DPPP, DPPB, BINAP, SEGPHOS und XANTPHOS führt zum Teil in quantitativen Ausbeuten zu den unerwarteten monomeren fünffach koordinierten Rhodiumspezies.

In Kapitel 2.3.1 konnte weiterhin gezeigt werden, dass nach der Umsetzung von [Rh(COD)(μ₂-Cl)]₂ (**1**) mit DPPP, dem einfachen achiralen Analogon des bereits erwähnten BDPP, unter Standardbedingungen im ³¹P-NMR-Spektrum zwei Dubletts in etwa gleicher Intensität sichtbar sind, Abbildung A 17. Da beide Komplexe, die Zielverbindung [Rh(DPPP)(μ₂-Cl)]₂ sowie der monomere fünffach koordinierte Komplex [Rh(DPPP)(COD)Cl] in kristalliner Form isoliert werden können, scheint dieses System für mechanistische Untersuchungen geeignet.

Werden Kristalle des monomeren Neutralkomplexes [Rh(DPPP)(COD)Cl] in THF bei Raumtemperatur gelöst, entsteht zu 48 % wiederum der Zielkomplex [Rh(DPPP)(μ₂-Cl)]₂, neben 49 % verbliebenem [Rh(DPPP)(COD)Cl], Abbildung A 113. Der μ₂-chloro-verbrückte Zweikernkomplex und die fünffach koordinierte Spezies stehen also offensichtlich entsprechend Schema 14 im Gleichgewicht.



Schema 14. Gleichgewichtsreaktion der monomeren Spezies [Rh(Bisphosphan)(Diolefin)Cl] mit dem μ₂-chloro-verbrückten Dimer [Rh(Bisphosphan)(μ₂-Cl)]₂.

Ein weiterer Beleg für die Existenz eines solchen Gleichgewichtes sind die temperaturabhängigen ³¹P-NMR-Spektren der in THF gelösten Kristalle von [Rh(DPPP)(COD)Cl], Abbildung 26. Bei -9 °C liegt nur die blau markierte monomere Spezies vor, mit steigender Temperatur ist eine Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung des rot markierten dimeren Rhodiumkomplexes zu erkennen.

^{xxviii} Dieser Ligand wird in der Literatur auch als "Skewphos" bezeichnet, vergleiche Referenz [75c,d].

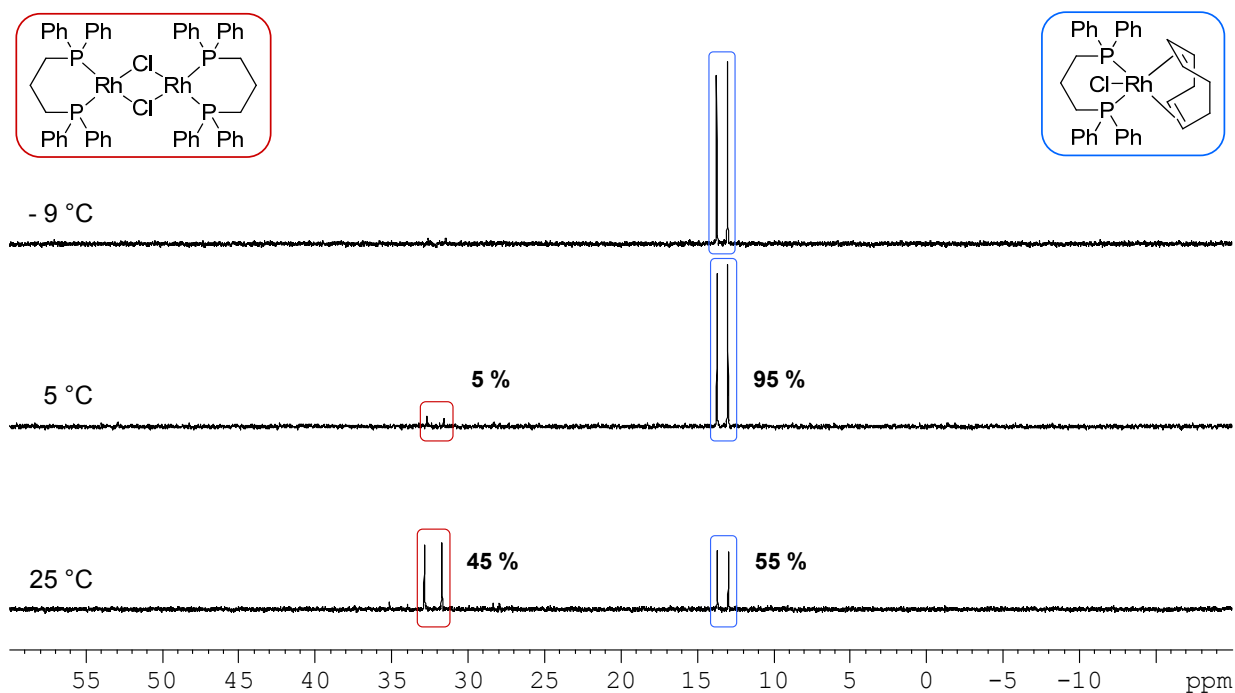


Abbildung 26. Temperaturabhängige ^{31}P -NMR-Spektren der in $\text{THF-}d_8$ gelösten Kristalle von $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$.

Zur weiteren Charakterisierung und Zuordnung der Signale beider Komplexe wird ein ^{31}P - ^{103}Rh -HMQC-NMR-Spektrum angefertigt, Abbildung 27. Demnach beträgt die chemische Verschiebung von Rhodium im Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ $\delta = 14.8$ ppm, die vom $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$ liegt bei $\delta = 118.0$ ppm.

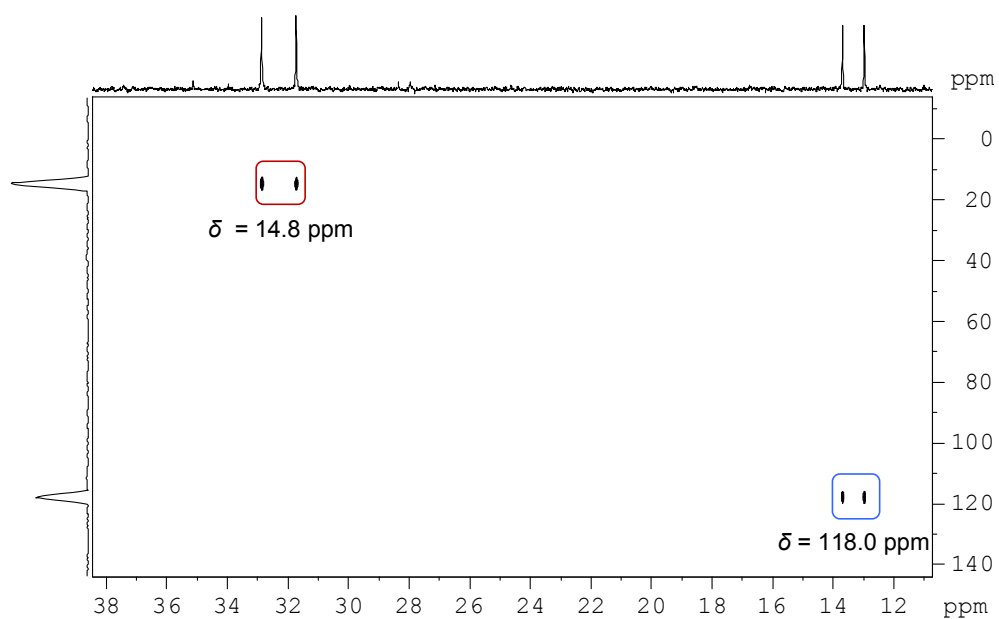


Abbildung 27. ^{31}P - ^{103}Rh -HMQC-NMR-Spektrum des $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$ gelöst in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur: rot, $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ ($\delta = 14.8$ ppm); blau, $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$ ($\delta = 118.0$ ppm).

Da sich mit steigender Temperatur zunehmend der dimere Rhodiumkomplex $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ bildet, Abbildung 26, kann das gleichzeitig frei werdende COD durch Anlegen eines Vakuums entfernt werden. Auf diese Weise lässt sich der dimere Neutralkomplex quantitativ darstellen, Abbildung A 114. Umgekehrt kann die Gleichgewichtslage entsprechend Schema 14 durch Zugabe von COD zum $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ praktisch vollständig zur fünffach koordinierten Rhodiumspezies $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$ verschoben werden, Abbildung A 115. Dies sind weitere experimentelle Belege für das erstmals beschriebene Gleichgewicht zwischen der monomeren fünffach koordinierten und der dimeren μ_2 -chloro-verbrückten Spezies.

Der *in situ* Umsatz von $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**2**) mit DPPP in THF unter Standardbedingungen führt, wie zuvor in Kapitel 2.3.1 gezeigt, quantitativ zum fünffach koordinierten Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{NBD})\text{Cl}]$, Abbildung 5. Im Unterschied zur COD-Vorstufe (**1**) liegt das Gleichgewicht unter Standardbedingungen also bereits vollständig auf der Seite der einkernigen Spezies $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{NBD})\text{Cl}]$. Wird die Reaktionslösung in Toluol als Lösungsmittel auf 110 °C erwärmt, kann das Gleichgewicht auch hier in Richtung Zweikernkomplex verschoben werden, unter diesen Bedingungen liegt die Zielspezies $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ zu 15 % vor, Abbildung 28.

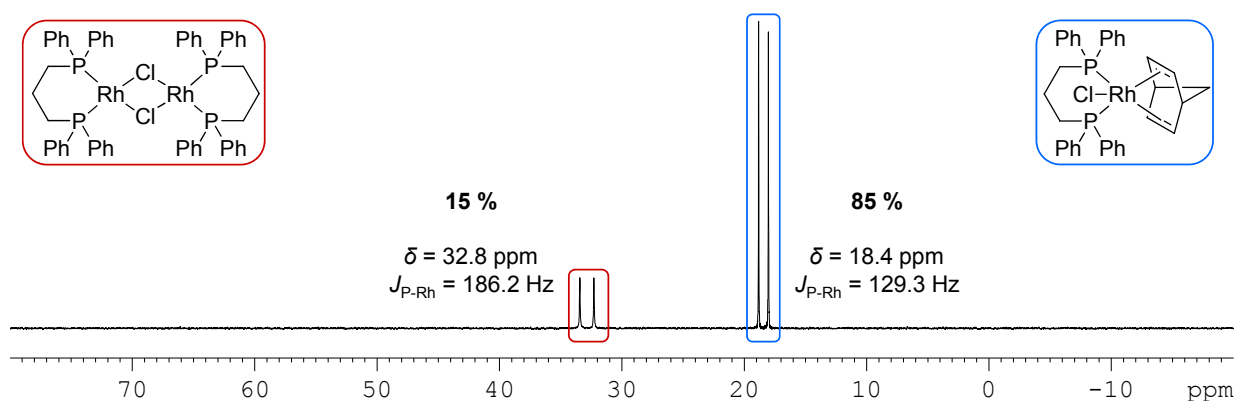


Abbildung 28. ^{31}P -NMR-Spektrum des *in situ* Reaktionsgemisches aus $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ und DPPP (1 : 2) in Toluol- d_8 bei 110 °C.

Der in Kapitel 2.4.1 gezeigte *in situ* Umsatz der NBD-Vorstufe (**2**) mit dem Siebenring bildenden Chelatliganden DPPB in THF bei Raumtemperatur führt ebenfalls in quantitativer Ausbeute zum fünffach koordinierten, neutralen, einkernigen Rhodiumkomplex $[\text{Rh}(\text{DPPB})(\text{NBD})\text{Cl}]$, Abbildung 7. Auch dieses System lässt sich durch Erhöhen der Reaktionstemperatur auf 110 °C in Richtung des zweikernigen Neutralkomplexes $[\text{Rh}(\text{DPPB})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ verschieben, Abbildung A 116. Nach dem Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur liegt der fünffach koordinierte Komplex wieder zu 97 % vor, Abbildung A 117.

Damit das NBD im Gemisch aus der NBD-Vorstufe (**2**) und DPPB unter Standardbedingungen in THF nicht länger als möglicher Ligand vorliegt, sollen die Doppelbindungen im Diolefin hydriert werden. Nach 20 Stunden unter Wasserstoff bei Raumtemperatur ist der zweikernige Neutralkomplex $[\text{Rh}(\text{DPPB})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ im ^{31}P -NMR-Spektrum zu 25 % neben 47 % des monomeren fünffach koordinierten Komplexes $[\text{Rh}(\text{DPPB})(\text{NBD})\text{Cl}]$ nachweisbar, Abbildung A 118. Erst nach 120 Stunden unter Wasserstoff ist der ursprünglich quantitativ vorliegende monomere Komplex nicht mehr im ^{31}P -NMR-Spektrum zu belegen und der Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{DPPB})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ liegt zu 83 % vor, Abbildung A 119.

In Kapitel 2.4.3 wurde gezeigt, dass sich der fünffach koordinierte Komplex auch mit BINAP durch den *in situ* Umsatz mit $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**2**) darstellen lässt. In CH_2Cl_2 entsteht zu 78 % eine Spezies, die aufgrund ihrer Verschiebung und Kopplung im ^{31}P -NMR-Spektrum, Abbildung 12b, sowie angesichts der im ^1H -NMR-Spektrum nachweisbaren olefinischen Protonen des koordinierten und freien NBD ebenfalls im Verhältnis 78 : 22, Abbildung A 120, dem fünffach koordinierten, einkernigen Komplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{NBD})\text{Cl}]$ zugeordnet werden kann. Weiterhin entspricht die im ^{31}P -NMR-Spektrum gefundene charakteristische Verschiebung und Kopplungskonstante ($\delta = 25.0 \text{ ppm}$ und $J_{\text{P-Rh}} = 141.2 \text{ Hz}$) nicht dem bekannten kationischen Komplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{NBD})]^+$ ($\delta = 26.2 \text{ ppm}$ und $J_{\text{P-Rh}} = 156.5 \text{ Hz}$)^[21,55] und auch nicht dem möglicherweise entstandenen kationischen Komplex des Typs $[\text{Rh}(\text{BINAP})_2]^+$ ($\delta = 24.5 \text{ ppm}$ und $J_{\text{P-Rh}} = 138.5 \text{ Hz}$)^[76].

Um das in Schema 14 dargestellte Gleichgewicht ebenfalls zu belegen, werden dem Gemisch aus $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**2**) und BINAP (1 : 2) 30 Äquivalente freies NBD zugesetzt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum, Abbildung 29, ist nur noch die blau markierte Spezies detektierbar, eine weitere Stütze, dass es sich um den fünffach koordinierten Komplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{NBD})\text{Cl}]$ handelt.

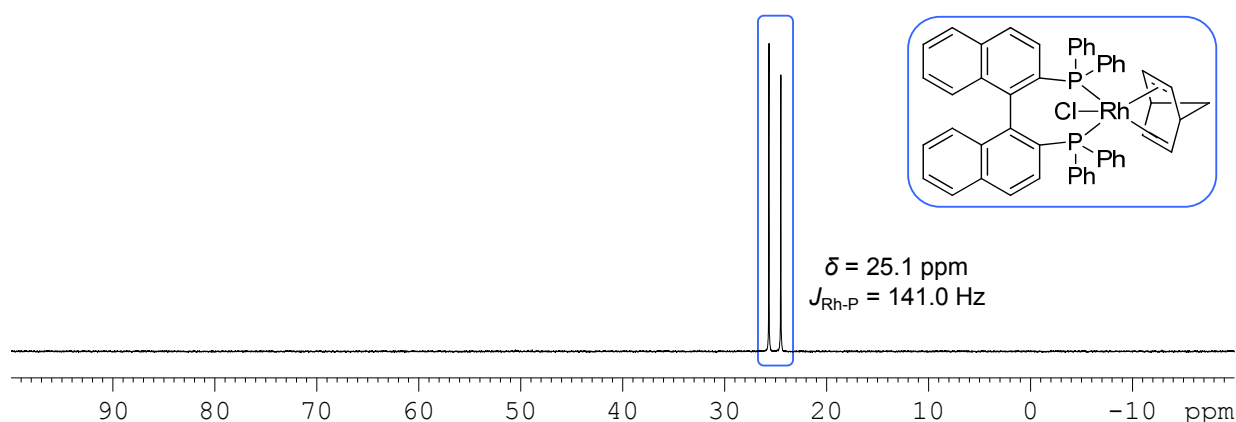


Abbildung 29. ^{31}P -NMR-Spektrum des *in situ* Reaktionsgemisches aus (**2**) und BINAP (1 : 2) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$ unter Standardbedingungen und anschließender Zugabe von 30 Äquivalenten NBD.

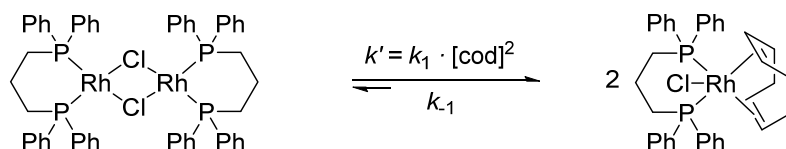
Im Gegensatz zu den Untersuchungen mit NBD führt der Zusatz eines Überschusses an COD zum Zielprodukt $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ zu keiner Koordination desselben, zumindest nicht bis zu einer Zugabe von 500 Äquivalenten COD. Im Fall der COD-Vorstufe (**1**) liegt das Gleichgewicht entsprechend Schema 14 also weitestgehend auf der Seite des Zweikernkomplexes.

Neben der Wahl der Diolefinvorstufe und der Reaktionstemperatur hat auch das Lösungsmittel einen wesentlichen Einfluss auf die Bildung der verschiedenen Komplexe. Wird beispielsweise $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**2**) mit BINAP in THF umgesetzt, entsteht zu 80 % der μ_2 -chloroverbrückte Zweikernkomplex. Im Gegensatz dazu sind es bei der Verwendung von CH_2Cl_2 lediglich 22 %.

Wie die experimentellen Ergebnisse beispielhaft für die Bisphosphanliganden DPPP, DPPB und BINAP zeigen, können sich bei der *in situ* Generierung dimerer Neutralkomplexe des Rhodiums aus den entsprechenden Diolefinvorstufen fünffach koordinierte Spezies des Typs $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diolefin})\text{Cl}]$ bilden, welche im Gleichgewicht mit dem Zielkomplex stehen. Dabei hängt die Gleichgewichtslage, sprich die Konzentration dieser Spezies sowohl von der Diolefinvorstufe, der Temperatur und der freien Diolefinkonzentration, als auch vom Lösungsmittel ab.

3.3.1 Quantifizierung der Gleichgewichte

Zur Quantifizierung des Gleichgewichtes zwischen dem zweikernigen Neutralkomplex und der fünffach koordinierten Spezies, Schema 14, wird das System $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})_2]/[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$ in THF gewählt. Prinzipiell kann das Gleichgewicht von beiden Seiten untersucht werden. Beginnt man mit dem fünffach koordinierten Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$, ergibt sich jedoch das Problem, dass die Quantifizierung der Gleichgewichtseinstellung durch das langsame physikalische Lösen des Ausgangskomplexes gestört wird. Aus diesem Grund ist es vorteilhaft mit dem Neutralkomplex $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ zu starten, da sich erst mit der Zugabe von COD das Gleichgewicht einstellen kann. Zusätzlich lassen sich die Gleichgewichtslage sowie die Geschwindigkeit der Äquilibration durch die COD-Konzentration steuern. Ist die Konzentration von COD groß genug, vereinfacht sich die Kinetik durch die dann vorliegenden Pseudobedingungen erheblich. Zusätzlich lässt sich die Reaktion auf diese Weise quasi irreversibel gestalten, was eine Modellierung weiter vereinfacht. Formalkinetisch sollte bei genügend großer COD-Konzentration also eine Reaktion Pseudo-1. Ordnung vorliegen, Schema 15.



Schema 15. Gleichgewichtsreaktion des μ_2 -chloro-verbrückten Dimers $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ zur monomeren Spezies $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diolefin})\text{Cl}]$ in Gegenwart von überschüssigem COD.

Die Reaktion von $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ mit einem Überschuss an COD (Pseudobedingungen) zu $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$ lässt sich sehr gut mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgen. Während des Umsatzes der dimeren Spezies zum monomeren Komplex sind im ^{31}P -NMR-Spektrum keine weiteren Spezies nachweisbar. Die durch Integration der entsprechenden Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum ermittelten Konzentrationen der beiden Komplexe sind für verschiedene Verhältnisse $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$: COD in Abbildung 30 dargestellt.

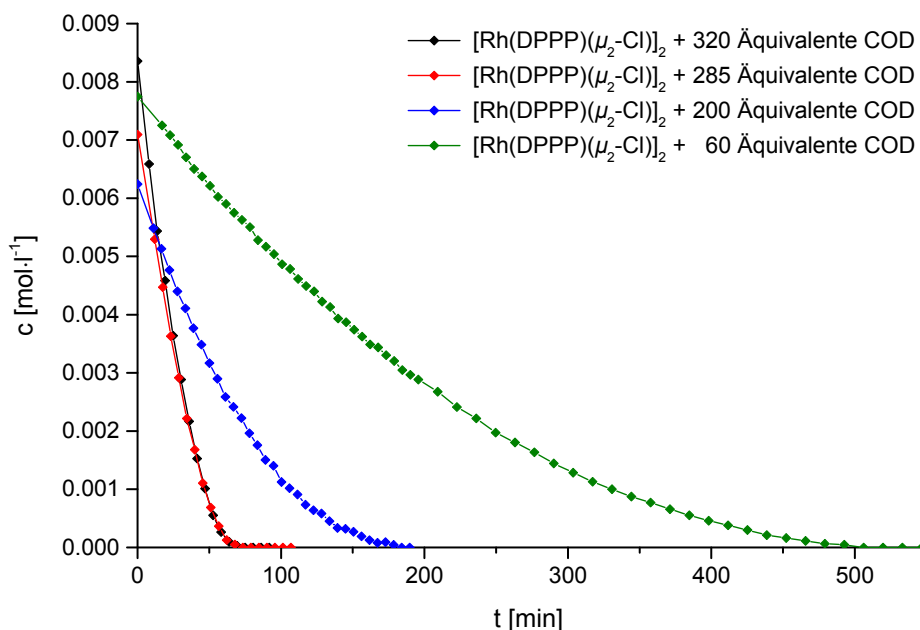


Abbildung 30. Zeitabhängige Verfolgung der Konzentration von $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ nach der Zugabe von 320 Äquivalenten COD zu 0.00472 mmol $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (schwarz); 285 Äquivalenten COD zu 0.00454 mmol $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (rot); 200 Äquivalenten COD zu 0.00499 mmol $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (blau); 60 Äquivalenten COD zu 0.00517 mmol $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (grün) in $\text{THF-}d_8$ bei 25 °C.

Die Betrachtung der Kurvenverläufe verdeutlicht, dass die Umsatzgeschwindigkeit bei etwa gleicher Rhodiumkonzentration^{xxix} mit steigendem COD-Anteil zunimmt, was den Erwartungen aus der Kinetik entspricht.

^{xxix} Der dimere Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ wird in einer Glovebox eingewogen, was die geringfügig unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen erklärt.

Überraschenderweise wird zusätzlich gefunden, dass auch die Geschwindigkeiten des Umsatzes der einzelnen Versuche schneller sind, als für die angenommene Reaktion Pseudo-1. Ordnung zu erwarten wäre. Am Beispiel vom Verhältnis $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ zu COD von 1 : 50 lässt sich zeigen, dass die Reaktion unter den gegebenen Bedingungen nach 120 min einen Umsatz von 50 % aufweist. Für eine Reaktion 1. Ordnung sollten also nach 360 min (3-fache Halbwertszeit) 87.5 % des Zweikernkomplexes umgesetzt sein. Dies ist jedoch schon nach 290 min der Fall. Anders ausgedrückt, mit zunehmender Konzentration an Produkt $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$ wird die Reaktion praktisch schneller, was möglicherweise auf eine Autokatalyse zurückzuführen ist, Abbildung 31.

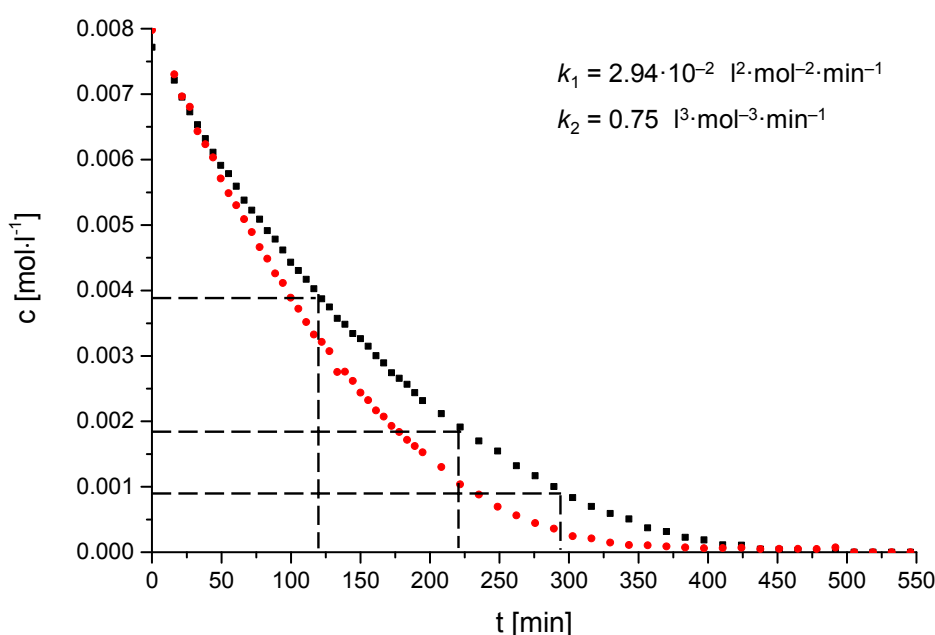


Abbildung 31. Zeitabhängige Verfolgung der Konzentration von $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ nach der Zugabe von 50 Äquivalenten COD zu 0.00536 mmol $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (schwarz) und nach einer weiteren Zugabe von 0.00554 mmol $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (rot) zu derselben ausreagierten Reaktionslösung in THF- d_8 bei 25 °C.

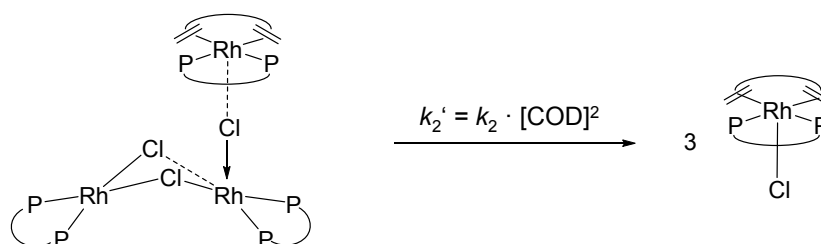
Um diese Vermutung zu prüfen, wird zunächst der Umsatz des Neutralkomplexes eines Reaktionsgemisches aus $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$: COD im Verhältnis 1 : 50 NMR-spektroskopisch verfolgt,^{xxx} Abbildung 31 (schwarz). Nach beendeter Reaktion wird zur Originallösung, es liegt nun nur noch die monomere Spezies vor, ein weiteres Mal der Ausgangskomplex $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ hinzugegeben (rot). Der Vergleich der Abnahme des Zweikernkomplexes vor und nach der wiederholten Zugabe ist in Abbildung 31 gegenübergestellt. Nach Zugabe von neuem Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ ist ein deutlicher

^{xxx} Das Verhältnis $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$: COD wurde möglichst klein gewählt, um die Reaktionszeit zu verlängern, damit mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie ausreichend Messpunkte aufgenommen werden können.

Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit als Charakteristikum einer Autokatalyse zu beobachten. Dieses Ergebnis wird auch für andere Verhältnisse von $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$: COD erzielt, Abbildung A 121 und Abbildung A 122.

Den gleichen Befund erhält man, wenn nicht die Abnahme des Ausgangskomplexes, sondern die Bildungsgeschwindigkeit des fünffach koordinierten Produktes $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$ untersucht wird, Abbildung A 123 und Abbildung A 124.

Die stöchiometrische Gleichgewichtsreaktion entsprechend Schema 15 wird also offenbar durch gebildetes Produkt autokatalytisch beschleunigt. Ein plausibles Modell ist in Schema 16 dargestellt.



Schema 16. Möglicher Mechanismus für den beschleunigenden Effekt der Bildung von $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$ aus $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ in Anwesenheit eines Überschusses an COD.

Als Ergebnis der Autokatalyse entstehen in Gegenwart von COD drei Produktmoleküle aus einem Dimer und einem fünffach koordinierten Produkt. Dabei ist nicht klar, ob der fünffach koordinierte Komplex selbst, oder ein Ionenpaar beziehungsweise freies Chlorid in Lösung als Autokatalysator wirkt.^{xxxi}

Die Rh-Cl Bindungslänge liegt für den Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$, wie in Kapitel 2.8 diskutiert, mit etwa 2.60 Å im oberen Bereich bisher beobachteter terminaler Rh-Cl-Bindungen.^[71] Die Rh-Cl-Bindung ist demnach relativ schwach. So besteht die Möglichkeit, dass das Chlor des gebildeten fünffach koordinierten Produktes über eines seiner freien Elektronenpaare mit dem Rhodium des dimeren Neutralkomplexes wechselwirken könnte und damit die Schwächung einer Rh-Cl-Bindung im Dimer bewirkt, was schließlich den Angriff des freien COD erleichtern würde.^{xxxii}

In Zusammenarbeit mit Frau *König* wurde das in Schema 15 beschriebene Gleichgewicht quantifiziert. Die resultierende analytische Lösung für die Kinetik der Kombination aus

^{xxxi} Geplante systematische Untersuchungen in Gegenwart eines Überschusses an freiem Chlorid sind durch die gleichzeitige Bildung von μ_3 -chloro-verbrückten dreikernigen Rhodiumkomplexen gestört, vergleiche Referenz [58].

^{xxxii} Es scheint ebenfalls möglich, dass synchron zwei Moleküle des fünffach koordinierten Komplexes mit dem Dimer autokatalytisch wirken.

stöchiometrischer und autokatalysierter Reaktion, Schema 15 und Schema 16, beschreibt die nachfolgende Gleichung:

$$[A]_0 - [A] = \frac{[B]}{2} = X = \frac{k'_1 \cdot [A]_0 \left(e^{(k'_1 + 2k'_2[A]_0)t} - 1 \right)}{2k'_2 \cdot [A]_0 + k'_1 \cdot e^{(k'_1 + 2k'_2[A]_0)t}}$$

$$[A] = c_{[Rh(DPPP)(\mu_2-Cl)]_2} \quad k'_1 = k_1 \cdot [COD]^2$$

$$[B] = c_{[Rh(DPPP)(COD)Cl]} \quad k'_2 = k_2 \cdot [COD]^2$$

Diese kann auf die Konzentrationen der Komplexe, welche aus den ^{31}P -NMR-Daten resultierenden, angewandt werden. In Referenz [77] sowie in der Dissertation von Frau *König* werden die Auswertungen der NMR- und UV-Vis-Daten sowie die Herleitung der analytischen Lösung ausführlich diskutiert.^[54]

Die aus den ^{31}P -NMR-Spektren bestimmten Konzentrations-Zeit-Daten für die Abnahme des Dimeren beziehungsweise die Zunahme des fünffach koordinierten Komplexes wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Die Ergebnisse sind für verschiedene COD-Überschüsse sowie ähnliche Einwaagen an Rhodiumkomplex^{xxix} in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2. Ergebnisse der Optimierung ^{31}P -NMR-spektroskopischer Messungen gemäß obiger Gleichung.

Eintrag	1	2	3	4	5
$c_{0,\text{Rh}} [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$	0.00835	0.00709	0.00624	0.00764	0.00772
$c_{0,\text{COD}} [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$	2.66	2.03	1.22	0.46	0.40
Verhältnis $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2 : \text{COD}$	320	285	200	60	50
Verhältnis $\text{COD} : \text{THF}$	0.46	0.33	0.18	0.06	0.05
$k_1 [\text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}]$	0.0033	0.00429	0.00614	0.0171	0.0294
$k_2 [\text{l}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}]$	0.12	0.43	0.55	0.64	0.75

Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zeigen einen unerwarteten Trend in Abhängigkeit vom COD-Überschuss. Dieser lässt sich wahrscheinlich durch einen Lösungsmittelleffekt erklären,^[78] hervorgerufen durch die sehr unterschiedlichen Verhältnisse von COD : THF. Wie Tabelle 2 zeigt, ändert sich die „Lösungsmittel“-Zusammensetzung mit steigender COD-

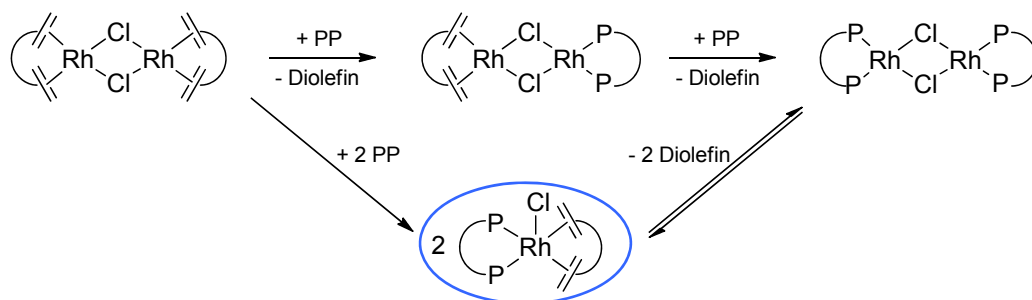
Konzentration drastisch. Mit der Lösungsmittelzusammensetzung wird im Einzelnen ebenfalls die Dielektrizitätskonstante, das Dipolmoment, die Molrefraktion sowie die Oberflächenspannung beeinflusst, was wahrscheinlich den Trend in den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten hinlänglich erklärt.

3.3.2 Rolle der fünffach koordinierten Komplexe in der Bildungssequenz der dimeren Neutralkomplexe $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})]_2$

Die Bildung des fünffach koordinierten Komplexes $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$ aus dem dimeren Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ in Gegenwart von einem Überschuss an 50 Äquivalenten COD benötigt ca. 8 Stunden um die „Gleichgewichtseinstellung“ zu erreichen, Abbildung 31. Die dafür erforderliche Zeit bei einer stöchiometrischen Zusammensetzung $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2 : \text{COD}$ von 1 : 2, wie sie bei der *in situ* Katalysatorpräparation vorliegt, müsste also aufgrund der kleineren COD-Konzentration erheblich länger sein.

Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen ist unter ähnlichen Bedingungen im ^{31}P -NMR-Spektrum bereits nach wenigen Stunden^{ix} der Reaktion von $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ und DPPP in THF unter Standardbedingungen der fünffach koordinierte Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$ in der Gleichgewichtskonzentration nachweisbar, Abbildung A 17.^{xxxiii} Dies würde bedeuten, dass die fünffach koordinierte Spezies nur teilweise durch das in Schema 15 beschriebene Gleichgewicht von $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ und zwei Äquivalenten COD gebildet wird.

Diese Beobachtungen lassen vermuten, dass sich der fünffach koordinierte Komplex beim *in situ* Umsatz *parallel* und *direkt* aus der Vorstufe $[\text{Rh}(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ und dem Bisphosphan bildet und erst im weiteren Verlauf der Reaktion im Gleichgewicht mit dem Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ steht, Schema 17.



Schema 17. Schematische Darstellung der stufenweise ablaufenden Bildung von $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ aus $[\text{Rh}(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-Cl})]_2$.

^{xxxiii} Die geringfügig unterschiedlichen ^{31}P -NMR-Daten des *in situ* Gemisches (Abbildung A 17) und der gelösten Kristalle $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$ (Abbildung A 113) können mit den bei der *in situ* Prozedur entstehenden Nebenprodukten erklärt werden. Die Signalverhältnisse zueinander sind etwa gleich.

Um diese Annahme zu prüfen, wird das System $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})_2]/\text{DPPP}$ (1 : 2) UV-Vis-spektroskopisch untersucht, da hier das Gleichgewicht vollständig auf der Seite der mononuklearen Spezies $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{NBD})\text{Cl}]$ liegt, Abbildung 7. In Abbildung 32 sind die entsprechenden UV-Vis-Spektren, die im Rahmen der Dissertation von Frau *König* gemessen wurden, dargestellt: die blaue Kurve repräsentiert die Absorption der NBD-Vorstufe (**2**), die schwarze Kurve zeigt das erste Spektrum nach 8 ms, nachdem DPPP im Verhältnis 1 : 2 zugegeben wurde,^{xxxiv} die rote Kurve entspricht dem Spektrum des isolierten, fünffach koordinierten Komplexes $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{NBD})\text{Cl}]$.

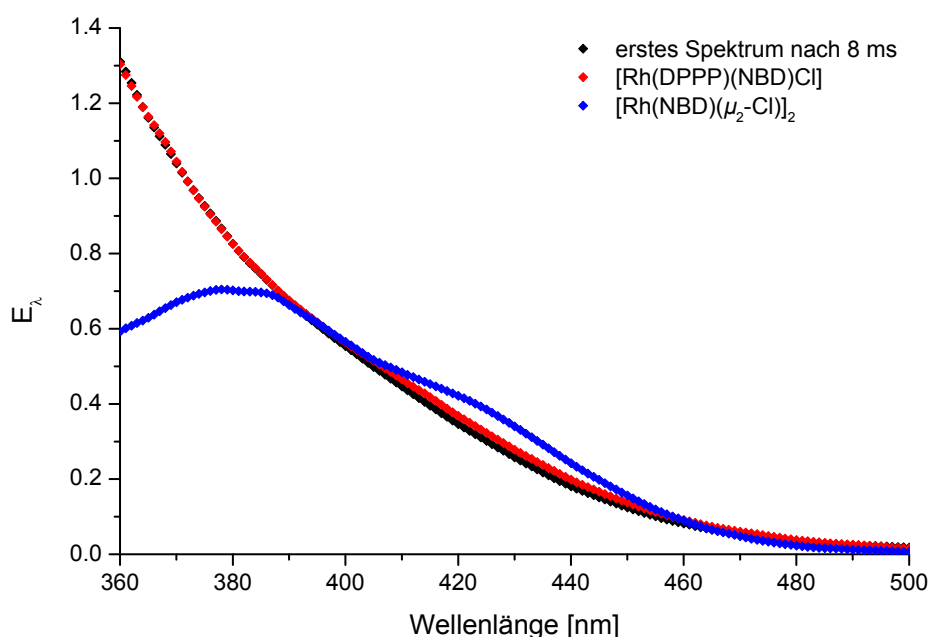


Abbildung 32. UV-Vis-Spektrum der Vorstufe $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (blau), das erste Spektrum 8 ms nach dem Vermischen von $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ und DPPP (1 : 2) (schwarz) und das Spektrum des isolierten fünffach koordinierten Komplexes $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{NBD})\text{Cl}]$ (rot). Die Daten sind normiert.

Diese Versuche verdeutlichen, dass der fünffach koordinierte Komplex offensichtlich bereits 8 ms nach Versuchsstart gebildet ist! Anschließend steht der fünffach koordinierte Komplex im Gleichgewicht mit dem neutralen, dimeren Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})_2]$, Schema 17.

Wird das Bisphosphan im Unterschuss zur Reaktionslösung gegeben, also $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})_2] : \text{DPPP}$ im Verhältnis 1 : 1, so würde man nach dem klassischen stufenweisen Ligandenaustausch die Bildung des zweikernigen Intermediates $[(\text{NBD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{DPPP})]$ erwarten. Wie jedoch das in Abbildung 33 dargestellte ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt, liegt in Lösung neben solch einem zweikernigen Intermediat zu 15 %, die fünffach koordinierte

^{xxxiv} Dieses Spektrum ändert sich mit fortschreitender Zeit nur noch wenig.

Spezies als Hauptprodukt zu 85 % vor. Entsprechend der Stöchiometrie ist im ^1H -NMR-Spektrum die noch nicht umgesetzte Vorstufe $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ nachweisbar, Abbildung A 125.

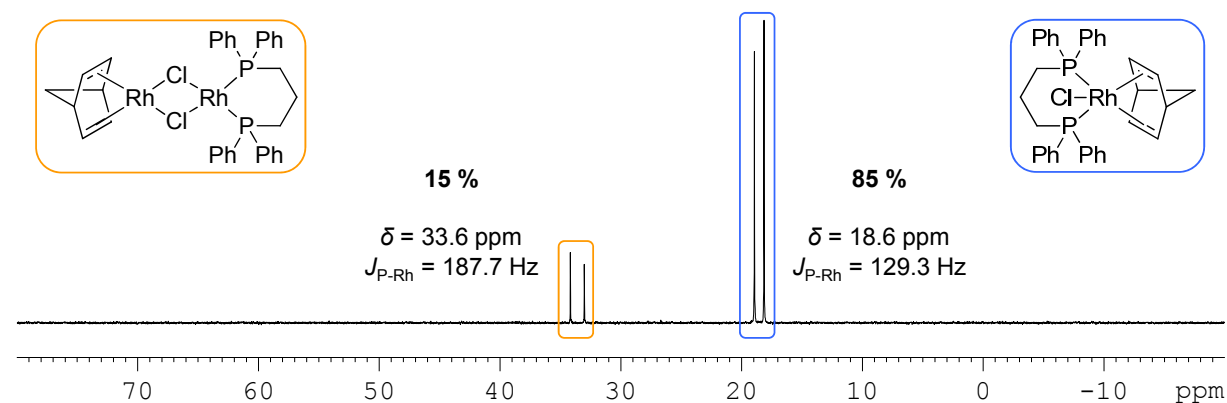


Abbildung 33. ^{31}P -NMR-Spektrum der *in situ* Reaktionslösung von $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ und DPPP (1 : 1) in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur.

Die zwei „Intermediate“ $[(\text{NBD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{DPPP})]$ und $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{NBD})\text{Cl}]$ liegen eindeutig nebeneinander vor. In diesem Fall verläuft die Bildung des monomeren fünffach koordinierten Komplexes $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{NBD})\text{Cl}]$ offensichtlich schneller als der klassische stufenweise Ligandenaustausch. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, dass die Bildung des fünffach koordinierten Komplexes offenbar parallel zum stufenweisen Ligandenaustausch abläuft, Schema 17.

Darüber hinaus lässt sich nach Zugabe von freiem COD zum dinuklearen Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$, wie im vorangegangenen Kapitel 3.2 gezeigt wurde, weder die Bildung der Vorstufe $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ noch die des Intermediates $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{DPPP})]$ beobachten. Somit ist der zweite Schritt des klassischen Ligandenaustausches auch in diesem Fall als *irreversibel* anzunehmen.

Die Zugabe von einem Überschuss an COD zum fünffach koordinierten mononuklearen Komplex führt nicht zur Bildung der Ausgangsverbindung $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$, was ebenfalls dafür spricht, dass die erstmals im Rahmen dieser Arbeit belegte sehr schnelle, direkte Bildung des fünffach koordinierten Komplexes aus einer Diolefinvorstufe in Gegenwart von Bisphosphanliganden *irreversibel* ist, Schema 17.

3.4 Bildung von monomeren kationischen Komplexen aus zweikernigen neutralen Vorstufen

In Kapitel 2 konnte für mehrere Bisphosphanliganden gezeigt werden, dass in MeOH aus der zweikernigen, μ_2 -chloro-verbrückten Vorstufe $[\text{Rh}(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ bei der *in situ*

Umsetzung mit dem Bisphosphanliganden unter Standardbedingungen stets kationische Komplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diolefin})]^+$ entstehen. Diese lassen sich leicht durch Vergleich mit den NMR-Daten bereits publizierter kationischer Komplexe oder auf klassischem Weg dargestellten^{xxii} Referenzen dieses Typs nachweisen. Das Anion (BF_4^- bzw. Cl^-) hat offenbar keinen Einfluss auf die NMR-spektroskopisch gefundenen charakteristischen Verschiebungen und Kopplungen.

Mit einigen Bisphosphanen (BINAP, SEGPPOS, PPF- P^tBu_2 und BICP) erfolgt die Bildung der kationischen Komplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diolefin})]^+$ in MeOH unter den gewählten Standardbedingungen darüber hinaus *quantitativ*. Eine Ausnahme bildet der sehr sperrige Ligand DTBM-SEGPPOS, mit dem der Ligandenaustausch ausgehend von der COD-Vorstufe (**1**) und der NBD-Vorstufe (**2**) in CH_2Cl_2 zum kationischen Komplex führt, was bei den anderen untersuchten Liganden bisher nicht beobachtet wird.

Da mit der NBD-Vorstufe (**2**) und BINAP in MeOH unter Standardbedingungen quasi quantitativ der kationische Komplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{NBD})]^+$ entsteht, Abbildung 12c, wird dieses System für weiterführende Untersuchungen mit anderen Alkoholen gewählt.

Der Umsatz von (**2**) mit BINAP (1 : 2) in EtOH führt ebenfalls zu der monomeren kationischen Spezies $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{NBD})]^+$, Abbildung A 126. Das im ^{31}P -NMR-Spektrum zu 9 % nachweisbare zweite Signal ist vermutlich dem Intermediat $[(\text{NBD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{BINAP})]$ zuzuordnen, welches bei einem geringen Unterschuss an Ligand zwangsläufig auftritt.

Bei der Verwendung von $i\text{PrOH}$ als Lösungsmittel für die Reaktion der NBD-Vorstufe (**2**) mit BINAP unter Standardbedingungen, tritt ein Niederschlag auf. Das durch NMR-spektroskopische Untersuchung der überstehenden Lösung gefundene ^{31}P -NMR-Signal kann anhand der Verschiebung und Kopplung bisher keiner bekannten Spezies zugeordnet werden, Abbildung A 127. Wird der in $i\text{PrOH}$ gebildete Niederschlag isoliert und wieder in CH_2Cl_2 gelöst, lässt sich im ^{31}P -NMR-Spektrum hauptsächlich ein Gemisch aus Zweikernkomplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (56 %) und fünffach koordiniertem Komplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{NBD})\text{Cl}]$ (32 %) nachweisen, Abbildung A 128. Es bildet sich also kein kationischer Komplex des Typs $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diolefin})]^+$.

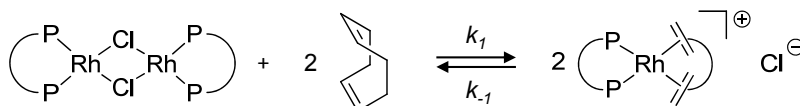
Auch mit der COD-Vorstufe $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**1**) und BINAP als Ligand konnte in Kapitel 2.4.3 beobachtet werden, dass mit MeOH als Lösungsmittel ein Niederschlag auftritt. Durch die NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung konnte der kationische Komplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{COD})]^+$ nachgewiesen werden, Abbildung 11. Der beim *in situ* Umsatz ausgefallene Niederschlag, wieder in CH_2Cl_2 gelöst, besteht im Wesentlichen ebenfalls aus der kationischen Spezies $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{COD})]^+$ (42 %) sowie dem Zweikernkomplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (47 %), in Spuren liegen das Intermediat $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{BINAP})]$

(7 %) sowie der kationische, μ_3 -chloro-verbrückte Dreikernkomplex $[\text{Rh}_3(\text{BINAP})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]$ (3 %) vor, Abbildung A 32.

Versuche aus den beschriebenen alkoholischen *in situ* Reaktionslösungen $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{NBD})]^+$ beziehungsweise $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{COD})]^+$ zu kristallisieren scheitern bislang. Es lässt sich ausschließlich der Neutralkomplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ isolieren, was darauf hindeutet, dass auch diese beiden Komplextypen im Gleichgewicht stehen müssen. Durch die in der Regel sehr schlechte Löslichkeit der zweikernigen Neutralkomplexe in MeOH, im Unterschied zu den analogen kationischen Komplexen, ist dieser Befund einfach zu erklären.

Wie zum Beispiel in Kapitel 2.4.3 für BINAP als Ligand gezeigt wird, sind die kationischen Komplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{COD})]^+$ in THF oder CH_2Cl_2 nicht nachweisbar. Auch die Zugabe eines COD-Überschusses, zumindest bis zu 500 Äquivalenten COD, führte nicht zur Bildung eines kationischen Komplexes.

Umso interessanter ist, dass in einem Lösungsmittelgemisch aus THF und MeOH der neutrale Zweikernkomplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ mit freiem COD umgesetzt werden kann. Im ^{31}P -NMR-Spektrum lässt sich wieder der kationische Komplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{COD})]^+$ zu 92 % nachweisen, Abbildung A 129, was ein weiterer Beleg für die Existenz eines erstmals vermuteten Gleichgewichtes zwischen $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ und COD einerseits, sowie $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{COD})]^+$ andererseits darstellt, Schema 18.

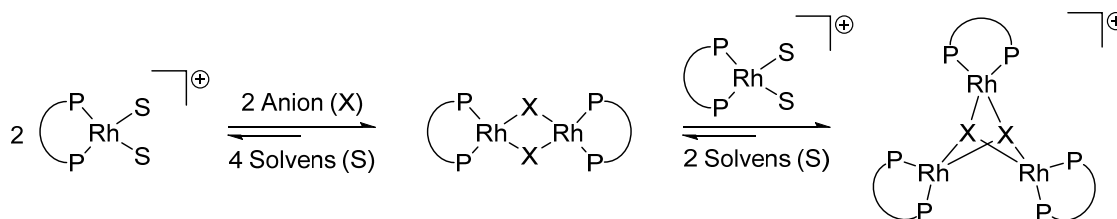


Schema 18. Reaktionssequenz des vermuteten Gleichgewichtes zwischen dem zweikernigen Neutralkomplex und der entsprechenden monomeren kationischen Spezies.

Neben der Bildung von kationischen einkernigen Komplexen $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diolefin})]^+$ in MeOH, konnte mit BINAP als Ligand ebenfalls die Bildung des bekannten Dreikernkomplexes $[\text{Rh}_3(\text{BINAP})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]$ beim *in situ* Umsatz der COD-Vorstufe (**1**) unter Standardbedingungen in MeOH beobachtet werden, Abbildung A 32.

Das Auftreten von einkernigen und dreikernigen Rhodiumspezies neben dem erwarteten zweikernigen Zielkomplex ist umso bemerkenswerter, da bereits von *Saito et al.* eine prinzipielle Reaktionssequenz postuliert wurde, bei der die zweikernigen Neutralkomplexe als Intermediat der *irreversiblen* Bildung der Dreikernkomplexe auftreten.^[79] Danach wird durch Zusatz einer Base aus dem Lösungsmittel MeOH ein Anion generiert, welches mit dem Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Solvens})_2]^+$ zunächst zum neutralen zweikernigen

Rhodiumkomplex reagiert. In einem Folgeschritt setzt sich diese zweikernige Spezies mit einem weiteren Solvenskomplex zum Dreikernkomplex um, Schema 19.



Schema 19. Allgemeine Reaktionssequenz zur Bildung von μ_3 -X-verbrückten Dreikernkomplexen (X = MeO⁻, OH⁻, Cl⁻, Br⁻ u.s.w.) in Anlehnung an Saito *et al.*^[58,79]

In vorherigen Arbeiten konnte bereits gezeigt werden, dass sich auch mit größeren Anionen wie beispielsweise Halogeniden solche Dreikernkomplexe darstellen lassen.^[58,80]

Die Synthese eines kationischen Dreikernkomplexs [Rh₃(Bisphosphan)₃(μ_3 -Cl)₂]⁺BF₄ erfolgt in der Regel durch Zugabe von NaCl zum Solvenskomplex [Rh(Bisphosphan)(Solvens)₂]⁺BF₄. Am Beispiel von Me-DUPHOS als Ligand ließ sich so neben dem erwarteten Dreikernkomplex ebenfalls der neutrale Zweikernkomplex [Rh(Me-DUPHOS)(μ_2 -Cl)]₂ nachweisen.^[28,37,58]

Offen ist jedoch, ob sich beide Komplexe unabhängig durch eine Parallelreaktion bilden, oder der Dreikernkomplex aus einer *reversiblen* Folgereaktion hervorgeht. Für die Untersuchung dieser Fragestellung, wird der Neutralkomplex [Rh(Me-DUPHOS)(μ_2 -Cl)]₂ mit dem kationischen Solvenskomplex [Rh(Me-DUPHOS)(MeOH)₂]⁺BF₄ im Verhältnis 2 : 1 in THF umgesetzt. Wie das ³¹P-NMR-Spektrum belegt, entsteht zu 70 % der Dreikernkomplex, Abbildung 34.

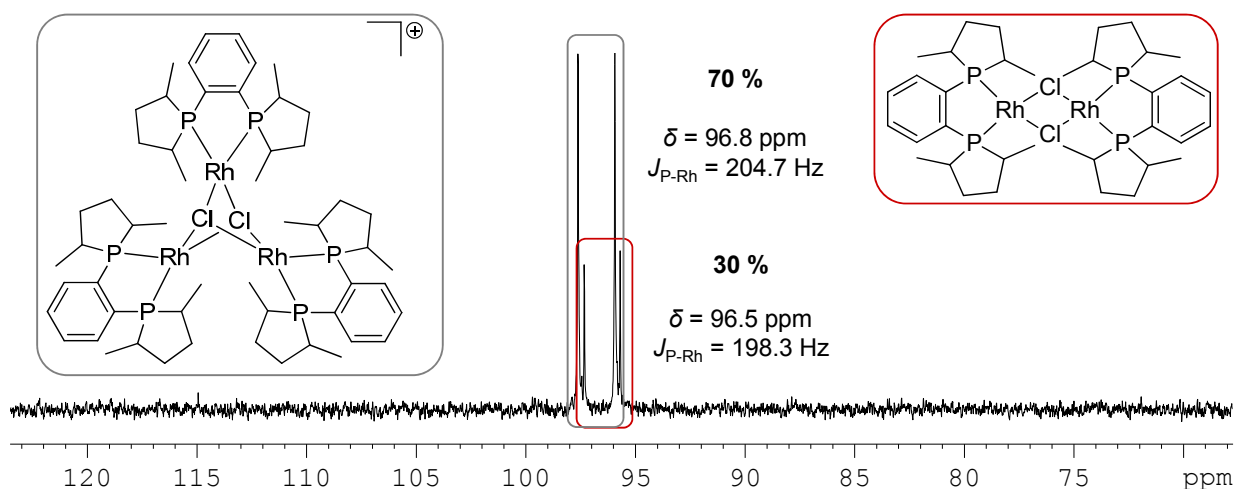


Abbildung 34. ³¹P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches aus [Rh(Me-DUPHOS)(μ_2 -Cl)]₂ und [Rh(Me-DUPHOS)(MeOH)₂]⁺BF₄ im Verhältnis 2 : 1 in einem MeOH/THF-Gemisch (1 : 1).

Bei allen bisher gezeigten Untersuchungen zur Bildung des Zweikernkomplexes konnte die Existenz von Solvenskomplexen $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Solvens})_2]^+$ neben den neutralen Zweikernkomplexen $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ unter Standardbedingungen bisher mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie nicht beobachtet werden. Wird jedoch beispielsweise der isolierte Zweikernkomplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ in einem Gemisch aus CH_2Cl_2 und MeOH gelöst, kann im ^{31}P -NMR-Spektrum der Dreikernkomplex $[\text{Rh}_3(\text{BINAP})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]^+$ zu 26 % nachgewiesen werden, Abbildung A 130. In reinem CH_2Cl_2 ist dies nicht der Fall.

Diese Ergebnisse sprechen einerseits für eine große Stabilität der Dreikernkomplexe, sprechen aber auch für die Existenz von Solvenskomplexen, da diese für den zweiten Teilschritt nach Schema 19 erforderlich sind. Für die Bildung des Dreikernkomplexes $[\text{Rh}_3(\text{BINAP})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]$ muss also der zweikernige Neutralkomplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ mit dem Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{Solvens})_2]^{+[\text{81}]}$ im Gleichgewicht stehen. Dies wäre ebenfalls eine Erklärung dafür, weshalb beim *in situ* Umsatz von (1) mit BINAP in reinem MeOH unter Standardbedingungen, Abbildung A 32, ein Dreikernkomplex nachgewiesen werden konnte.

Die Bildung des μ_3 -chloroverbrückten Dreikernkomplexes lässt sich vermutlich, in Anlehnung an die μ_3 -hydrid-verbrückten Dreikernkomplexe, gemäß Schema 19 *reversibel* beschreiben.^[82]

Im Gegensatz zur Bildung der μ_3 -hydroxy- oder μ_3 -methoxy-verbrückten Trimere müssen verbrückende Halogenide jedoch nicht erst durch Basenzusatz generiert werden, sondern sind im Lösungsmittel enthalten oder werden durch verunreinigte Substrate eingeführt.

Beispielsweise wurde von Cobly *et al.* für die Hydrierung von Itaconsäuredimethylester mit dem kationischen Komplex $[\text{Rh}(\text{Et-DUPHOS})(\text{COD})]\text{BF}_4$ als Katalysator gezeigt, dass die Aktivität in Gegenwart von 1 mol % Chlorid im Substrat um den Faktor von 26 sinkt, verglichen mit einem sorgfältig hergestellten chloridfreien Substrat.^[83]

Obwohl, wie in der Einleitung ausführlich gezeigt, die zweikernigen Neutralkomplexe sehr häufig als Präkatalysatoren in der Katalyse eingesetzt werden, sind sie nicht als aktive Spezies im Katalysezyklus anzusehen, vielmehr wird zunächst eine *Monomerisierung* derselben diskutiert, Schema 13.^[3,4]

Im Ergebnis entstehen aus den dimeren 16-Elektronen-Rhodium(I)-Neutralkomplexen energiereichere, monomere 14-Elektronen-Rhodium(I)-Komplexe, die durch Lösungsmittelkoordination stabilisiert werden können. Im Falle des Liganden DPEPHOS wird dies durch entsprechende DFT-Rechnungen ausführlicher untersucht und diskutiert, siehe auch Abbildung 50.^[84]

Wie die oben dargestellten experimentellen Befunde zeigen, ist möglicherweise für die eigentliche Katalyse nicht, wie allgemein angenommen, ausschließlich die Monomerisierung der Zweikernkomplexe zum „ $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})\text{Cl}]$ “ erforderlich und real, sondern die offensichtlich in stark koordinierenden Lösungsmitteln wie MeOH auftretenden kationischen

Solvenskomplexe $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Solvens})_2]^+$ die katalytisch aktiven Spezies. Die erfolgreiche Verwendung von Solvenskomplexen anstelle der ursprünglich eingesetzten zweikernigen Neutralkomplexe konnte am Beispiel der oxabizyclischen Ringöffnungsreaktion gezeigt werden^[3b] und bestätigt offenbar die Vermutung.

Neben den kationischen Komplexen des Typs $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diolefin})]^+$ wurde bei der in Kapitel 2 untersuchten *in situ* Umsetzung von neutralen zweikernigen Olefin-Vorstufen mit den bidentaten Chelatliganden eine weitere Rhodiumspezies häufig als Nebenprodukt beobachtet. Diese besteht aus einem kationischen Rhodiumkomplex des Typs $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})_2]^+$ unter gleichzeitiger Bildung des anionischen Rhodiumkomplexes $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]^-$. Dieses Komplexgemisch wurde zum Beispiel bei den Liganden DPPE, DIPAMP, DPPP sowie Me-DUPHOS beobachtet.

Han et al. gelang es beispielsweise den Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ aus THF als Niederschlag zu isolieren und zu kristallisieren, sowie durch Erwärmen des Feststoffes auf 120 °C daraus den Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ zu erhalten.^[30]

In eigenen Vorarbeiten konnte darüber hinaus nachgewiesen werden, dass sich auch bei der Reaktion der COD-Vorstufe (**1**) mit DPPE im Unterschuss (1 : 1) in THF hauptsächlich $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ bildet und als Niederschlag ausfällt, das erwartete Intermediat $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{DPPE})]$ verbleibt in Lösung.^[29]

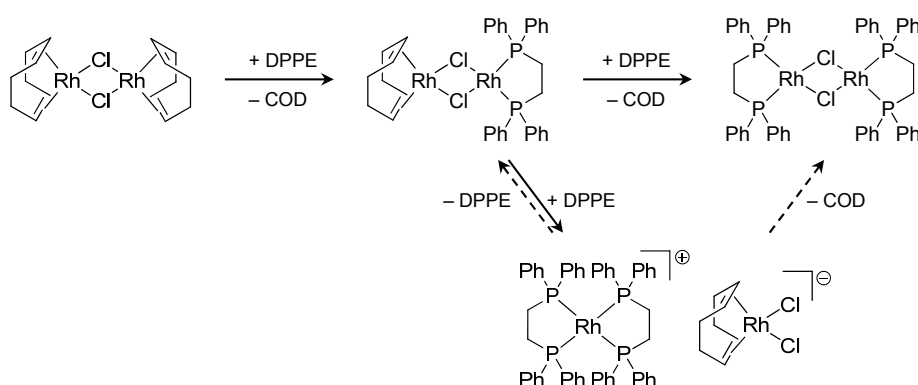
Weiterführende Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit zeigen nun, dass entsprechend der Stöchiometrie im ¹H-NMR-Spektrum der Ausgangsstoff (**1**) nachweisbar ist. Dieser nimmt, nach Erwärmen des gesamten Reaktionsansatzes auf 90 °C über einen Zeitraum von 3 Stunden deutlich ab, während die Intensität der Signale des Intermediates zunimmt, Abbildung A 131. Am Ende der Reaktion sind neben dem erwarteten Intermediat $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{DPPE})]$ im etwa gleichen Verhältnis die COD-Vorstufe (**1**) und das Zielprodukt $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ im ³¹P-NMR-Spektrum nachweisbar, Abbildung A 132.

Der Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ wird also sehr schnell gebildet und fällt aufgrund der schlechten Löslichkeit in THF leicht aus. Durch Erwärmen des Reaktionsgemisches bildet sich aus $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ der Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\mu_2\text{-Cl})]_2$. Die Existenz des Gleichgewichtes zwischen der Zielspezies und der COD-Vorstufe (**1**) mit dem Intermediat $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{DPPE})]$, wie in Kapitel 3.2 in Schema 12 dargestellt, erklärt weshalb das Intermediat als Hauptprodukt vorliegt.

Wird nun diesem Reaktionsgemisch weiterer Ligand DPPE zugesetzt, kann zwar in Lösung der Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, Abbildung A 133, parallel wird jedoch erneut die Bildung eines Niederschlages beobachtet, bei dem es sich wiederum um den Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ handelt. Durch

nochmaliges Erwärmen des Reaktionsgemisches kann der Niederschlag wieder vollständig umgesetzt werden, im entsprechenden ^{31}P -NMR-Spektrum ist am Ende der Reaktion der Zielkomplex als Hauptprodukt nachweisbar, Abbildung A 134.

Offensichtlich verläuft die Bildung des Komplexgemisches $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ sehr schnell, begünstigt durch das kleine Löslichkeitsprodukt in THF. Die Untersuchungen deuten weiterhin darauf hin, dass dieser Komplex aus dem neutralen zweikernigen Intermediat $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{DPPE})]$ in Form einer Folgereaktion entsteht und somit eine weitere Zwischenstufe bei der Bildung des thermodynamischen Endproduktes $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ darstellt, Schema 20. Ob die Bildung der Zielspezies $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ direkt aus dem Komplexgemisch $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ oder über das Intermediat $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{DPPE})]$ erfolgt, ist noch unklar.



Schema 20. Reaktionssequenz für die Bildung des Zielkomplexes $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ unter Berücksichtigung des Intermediates $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$.

Um zu prüfen, ob im Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ das im Anion befindliche COD durch Zugabe von weiterem DPPE ausgetauscht werden kann, wird dem Komplex im Verhältnis 1 : 1 Bisphosphanligand zugesetzt und das Gemisch in CH_2Cl_2 gelöst. Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann keine Änderung der chemischen Verschiebung sowie der Kopplung des Signals und auch kein freies DPPE festgestellt werden, Abbildung A 135. Im ^1H -NMR-Spektrum sind dagegen koordiniertes und wie vermutet freies COD im gleichen Verhältnis nachweisbar, Abbildung A 136. Dieser Befund kann nur erklärt werden, wenn man annimmt, dass im anionischen Komplex $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]^-$ nicht nur das COD, sondern ebenfalls die beiden Chloride ausgetauscht werden.

Werden der Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ und DPPE im Verhältnis 1 : 2 in CH_2Cl_2 gelöst, liegt ausschließlich die kationischen Spezies $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2]^+$ vor, Abbildung A 137. Als Anion fungiert vermutlich ein Chlorid. Das zuvor beobachtete, koordinierte COD im anionischen Komplex ist nun im ^1H -NMR-Spektrum nicht mehr nachweisbar, Abbildung A 138. Die in Abbildung 35 dargestellte Molekülstruktur bestätigt, dass es sich, wie erwartet, um

einen kationischen Rhodiumkomplex handelt, koordiniert von zwei DPPE-Liganden und Chlorid als Anion.

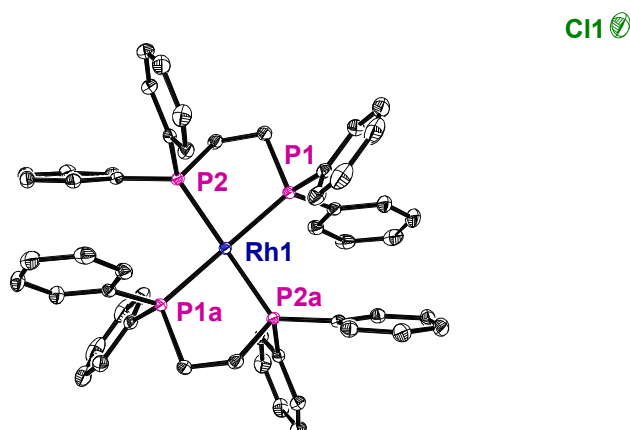


Abbildung 35. Molekülstruktur von $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2]\text{Cl}$; ORTEP-Darstellung, die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A 8 aufgeführt.

Der kationische Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2]\text{Cl}$ entsteht vermutlich bei hoher lokaler Konzentration des Bisphosphanliganden. In Gegenwart der COD-Vorstufe (**1**) kann dieser kationische Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2]\text{Cl}$ wiederum über das Intermediat $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{DPPE})]$ zum Komplexgemisch $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ umgesetzt werden, Abbildung A 139 und Abbildung A 140, der wie oben beschrieben weiter zur Zielspezies $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ reagiert, Abbildung A 141.

3.5 Zusammenfassung

Es wurde die Bildung der μ_2 -chloro-verbrückten Bisphosphan-Neutralkomplexe des Rhodiums vom Typ $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ durch zweifachen Ligandenaustausch aus dem entsprechenden Diolefinkomplex vom Typ $[\text{Rh}(\text{Diolefin})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ untersucht, wobei als Diolefin üblicherweise COD verwendet wird.

Dieser Ligandenaustausch entspricht einer konkurrierenden Folgereaktion jeweils zweiter Ordnung. Es konnte gezeigt werden, dass beide Teilschritte irreversibel sind. Erschwerend für kinetische Untersuchungen ist ein erstmals beschriebenes Gleichgewicht zwischen Ausgangs- und Endkomplex einerseits und dem Intermediat andererseits, Schema 12.

Die Teilreaktionen wurden durch Auswahl geeigneter Reaktionsbedingungen voneinander separiert und gemeinsam mit Frau König einzeln mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie quantifiziert. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Systeme mit den Liganden BINAP, SEGPHOS, DM-SEGPHOS und DIFLUORPHOS belegen, dass für die *in situ* Bildung der Präkatalysatoren $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ mehr Zeit benötigt wird, als

üblicherweise erwartet. Der häufig beobachtete Farbumschlag während der Präkatalysatorbildung entspricht nur der Bildung des Intermediates $[(\text{Diolefin})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{Bisphosphan})]$, geschwindigkeitsbestimmend ist der zweite Ligandenaustauschschritt.

Es kann gezeigt werden, dass durch die klassische *in situ* Generierung von $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})_2]$, nicht nur der gewünschte Zweikernkomplex entsteht, sondern auch eine monomere fünffach koordinierte Spezies vom Typ $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diolefin})\text{Cl}]$, deren Molekülstruktur mittels Röntgenkristallstrukturanalyse für die Liganden DPPP, DPPB und XANTPHOS belegt wird.

Zum erstem Mal wird für die Liganden DPPP, DPPB und BINAP ein Gleichgewicht untersucht, welches die fünffach koordinierte Spezies $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diolefin})\text{Cl}]$, sowie den dimeren Neutralkomplex $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ als auch das freie Diolefin, das während der *in situ* Darstellung freigesetzt wird, einschließt, Schema 15.

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen belegen, dass ein zweiter, parallel ablaufender autokatalytischer Prozess bei der Bildung des fünffach koordinierten Komplexes, neben dem des klassischen stufenweisen Ligandenaustausches existiert.

Basierend auf den Ergebnissen der NMR- und UV-Vis-spektroskopischen Analysen kann davon ausgegangen werden, dass der fünffach koordinierte Komplex nicht wie zunächst angenommen als Endprodukt, sondern vielmehr als Intermediat während der Bildung der Katalysatorvorstufe $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ auftritt. Die schließlich resultierende Konzentration wird durch die Gleichgewichtslage mit dem zweikernigen Neutralkomplex bestimmt.

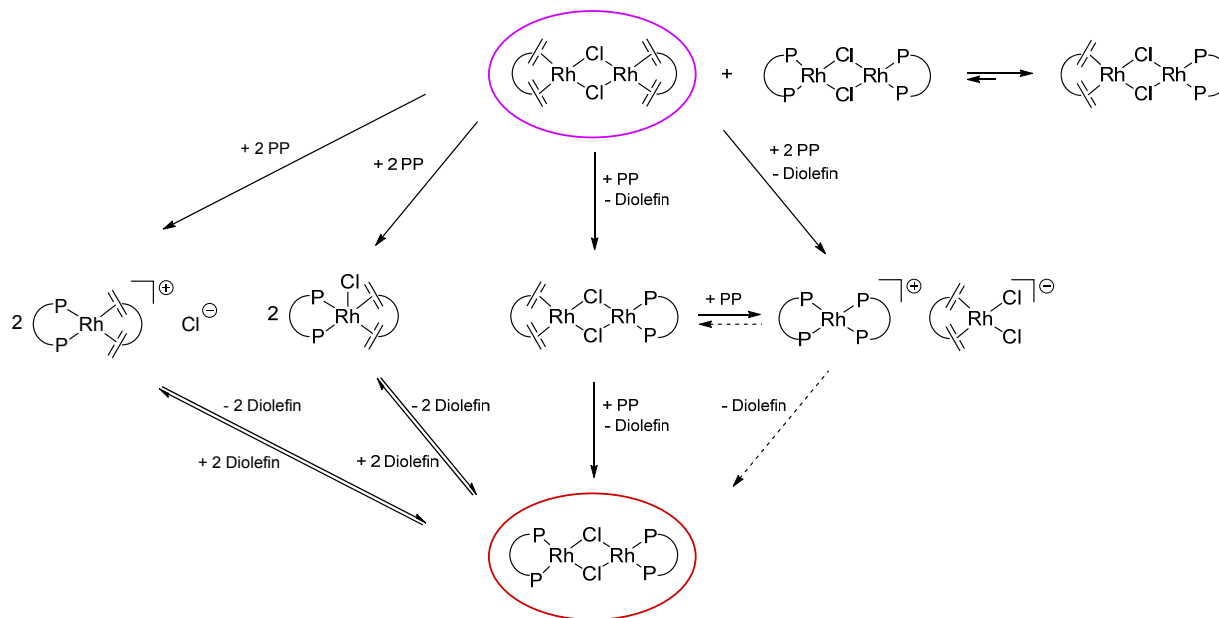
Die Gruppe der einkernigen, kationischen Bisphosphan Komplexe $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diolefin})]^+$, welche vor allem in MeOH nachgewiesen werden konnten, stehen ebenfalls mit dem Zielkomplex $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ im Gleichgewicht. Es ist also nicht zwingend das Monomer, welches sich aus dem dimeren Neutralkomplex als Präkatalysator bildet und als eigentlich aktive Spezies vermutet wird, der aktive Katalysator. Denkbar scheint auch, dass sich kationische Spezies des Typs $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Solvens})_2]^+$ ausbilden, welche als aktive Katalysatoren bekannt sind.

Möglich ist jedoch ebenfalls die Ausbildung von zum Teil sehr stabilen dreikernigen μ_3 -chloro-verbrückten Komplexen, welche in der Regel katalytisch inaktiv sind.^[85]

Der Komplex $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ kann sich sowohl, wie bekannt, aus der Katalysatorvorstufe bilden, als auch aus dem Intermediat $[(\text{Diolefin})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{Bisphosphan})]$, wenn der Bisphosphanligand im Überschuss vorliegt. Vermutlich wird dieses zweikernige Intermediat zunächst gebildet und in einem zweiten Schritt erfolgt durch einen Überschuss an noch nicht umgesetztem Bisphosphanligand die Bildung der kationischen Spezies $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})_2]^+$. Diese Vermutung wird auch durch UV-Vis-spektroskopische

Untersuchungen gestützt, aus denen hervorgeht, dass die Bildung der neutralen zweikernigen Intermediate sehr schnell, in manchen Fällen sogar innerhalb von wenigen Millisekunden abläuft.

In Schema 21 sind die bisherigen Befunde zusammenhängend dargestellt.



Schema 21. Schematische Darstellung der gefundenen „Nebenreaktionen“ und „Intermediate“, die während des *in situ* Ligandenaustausches möglich sind.

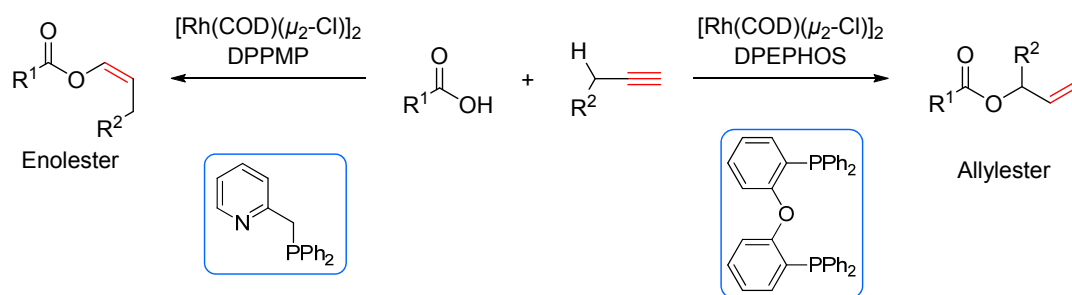
4 Rhodiumkomplex katalysierte Addition von Carbonsäuren an terminale Alkine

4.1 Einführung

Die durch Übergangsmetallkomplexe katalysierte Addition von Carbonsäuren an terminale Alkine, auch als „Hydro-oxycarbonylierung“ bezeichnet,^[86] ist eine effiziente atomökonomische Methode zur Synthese von Enolestern^[87] mit einem breiten Anwendungsbereich. So lassen sich dieselben zum Beispiel als Monomer für Polymerisationen,^[88] milde Acylierungsmittel^[89] und als Substrate für die asymmetrische Hydroformylierung einsetzen.^[90] In einer der ersten Veröffentlichungen zur Thematik von *Shvo et al.* wurde als Katalysator $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ verwendet.^[91] Eine deutliche Verbesserung erzielten durch Liganden modifizierte Ruthenium-Katalysatoren, mit denen selektiv wahlweise das Markovnikov (**M**), beziehungsweise das *anti*-Markovnikov Produkt (**AM-Z**, **AM-E**) generiert werden kann.^[86d,92]

Weiterhin werden auch Iridium-,^[93] Rhenium-,^[94] Palladium-^[95] und Gold-Katalysatoren^[96] für die intermolekulare Addition verwendet, wohingegen sich der Einsatz von Rhodiumkomplexen als Katalysator bis zu den Arbeiten aus dem Arbeitskreis *Breit* bisher auf intramolekulare Reaktionen dieser Art beschränkt, die zu Alkylidenlactonen führen.^[97] Nur ein einziger Artikel beschreibt einen Polyphosphan modifizierten Rhodiumkomplex als Katalysator für die intermolekulare selektive Markovnikov Addition.^[98]

Kürzlich wurde von *Breit et al.* die erste Rhodiumkomplex katalysierte intermolekulare *anti*-Markovnikov Addition von Carbonsäuren an terminale Alkine zu *Z*-Enolestern veröffentlicht.^[4e] Der Schlüssel zu dieser Reaktion war der Einsatz eines P,N-Liganden wie beispielsweise DPPMP.^[68] Das Katalysatorsystem wurde für ein breites Spektrum an Substraten angewandt. Zusätzlich wurde kürzlich die Bedeutung durch die Anwendung in *Burke's* Totalsynthese von (+)-Patulolide C, welches sowohl antimykotisch als auch antibakteriell wirkt, gezeigt.^[90a] Bemerkenswert ist die hohe Selektivität für das *anti*-Markovnikov Produkt, dem *Z*-Enolester (**AM-Z**) gegenüber den anderen möglichen Isomeren (**M**, **AM-E**), Schema 22 links.



Schema 22. Rhodiumkomplex katalysierte Addition von Carbonsäuren an terminale Alkine in Abhängigkeit vom verwendeten Liganden.

Die Addition von Carbonsäuren an terminale Alkine kann ebenfalls zu Allylestern führen.

Verzweigte Allylalkohole und ihre entsprechenden Esterderivate sind wichtige Bausteine in der organischen Synthese.^[99] Eine Vielzahl klassischer Methoden zu deren Herstellung sind bekannt, wobei viele von ihnen nicht dem Anspruch einer atomökonomischen Reaktion gerecht werden.^[100] Aus diesem Grund gewann die Synthese von Allylestern ausgehend von terminalen Alkenen unter Verwendung von Pd^{2+} - oder Cu^{2+} -Katalysatoren, unter anderem in der Naturstoffsynthese, weiter an Interesse.^[101,102] Der Nachteil dieser Methoden ist die benötigte stöchiometrische Menge an Oxidationsmittel.

Um dieses Problem zu umgehen, wurde im Arbeitskreis *Breit* kürzlich ein *redox-neutraler* Prozess entwickelt, welcher die Addition von Carbonsäuren an terminale Alkine unter Bildung von verzweigten Allylestern katalysiert.^[4d] Im Verlauf dieser Reaktion dient das Alkin formal als Oxidant, während es selbst zu einem Alken reduziert und die propargyliche CH-Bindung oxidiert wird. Als Ligand für den Rh-Katalysator dient DPEPHOS, Schema 22 rechts. Die Reaktion zeigt eine große Substratbreite und eine große Toleranz in Bezug auf funktionelle Gruppen. Weiterhin wurde auch eine intramolekulare Variante der atomökonomischen Synthese von Lactonen und Makrolactonen entwickelt, wodurch die Zugabe von stöchiometrischen Mengen an Reagenzien sowie das Arbeiten bei einem hohen Verdünnungsgrad^v nicht mehr nötig ist.^[36]

Sowohl bei der Hydro-oxycarbonylierung zu den Enolestern, als auch bei der Darstellung der verzweigten Allylester wird als Katalysatorvorstufe $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) verwendet. Welches Reaktionsprodukt in der Katalyse konkret entsteht, wird offenbar durch den Liganden gesteuert, Schema 22. In beiden Fällen wird der Präkatalysator durch die in Kapitel 2 ausführlich untersuchte *in situ* Umsetzung der COD-Vorstufe (**1**) mit den chelatisierenden Liganden DPPMP beziehungsweise DPEPHOS generiert.

Um die unterschiedliche Produktselektivität in Abhängigkeit vom Liganden zu verstehen, haben *Breit et al.* den Einfluss des Bisswinkels^[35,64] der verwendeten Liganden systematisch untersucht.^[4d,e] Während dieser im Falle des erfolgreich eingesetzten P,N-Liganden DPPMP

nach unseren Messungen 81.5° beträgt, ist der des DPEPHOS mit 102.2° erwartungsgemäß deutlich größer.^[64]

Angeregt durch die in Kapitel 2 beschriebenen unterschiedlichen Ergebnisse der *in situ* Umsetzung von Diolefin-Vorstufen mit bidentaten Liganden, wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein anderer Ansatz zur Erklärung der in Abhängigkeit vom Liganden beobachteten unterschiedlichen Produktselektivitäten näher untersucht.

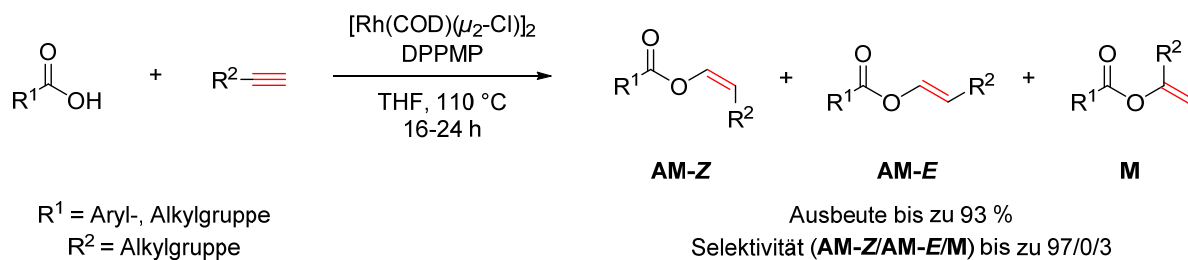
Aus Kapitel 2.5.2 ist bereits bekannt, dass bei der *in situ* Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**1**) mit dem DPEPHOS in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2^{\text{xxv}}$ zu 80 % der erwartete Neutralkomplex $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ ausgebildet wird, anders als im Falle des DPPMP. Hier entsteht quantitativ ein Komplexbgemisch aus Kation und Anion $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$, worauf sich möglicherweise die unterschiedlichen Selektivitäten in der Katalyse begründen.

Die nachfolgenden Untersuchungen werden mit Benzoesäure und 1-Octin als Substrate durchgeführt. Darüber hinaus soll untersucht werden, ob sich durch Variation am Katalysator beziehungsweise der Reaktionsbedingungen Verbesserungen der entsprechenden interessanten Katalysen erzielen lassen.

Die zusammen mit dem Arbeitskreis *Breit* durchgeführten Untersuchungen sind ebenfalls Bestandteil eines gemeinsamen DFG-Projekts (GZ: HE 2890/7-1).

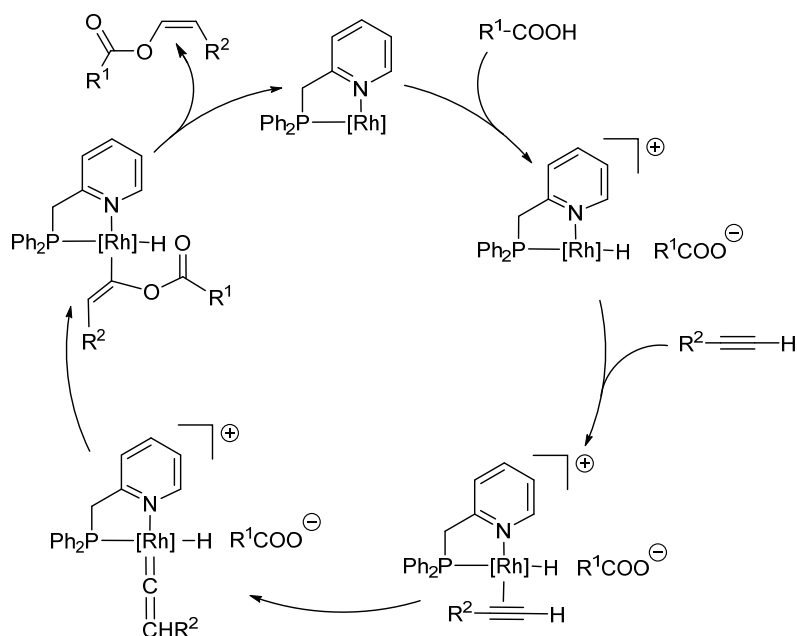
4.2 Z-selektive *anti*-Markovnikov Addition von Carbonsäuren an terminale Alkine

Um das gewünschte Produkt in hohen Ausbeuten zu erhalten, sind in der Originalliteratur für die Hydro-oxycarbonylierung lange Reaktionszeiten (16–24 Stunden) bei Reaktionstemperaturen von 110°C beschrieben, Schema 23.^[4e] Dadurch ist die Anwendungen für sensitive und instabile Substrate eingeschränkt. Auch aus diesem Grund ist die Entwicklung verbesserter Rhodiumkomplexe, welche die Bildung des gewünschten Z-Enolesters in hohen Ausbeuten und kürzerer Reaktionszeit unter Beibehaltung der Regioselektivität sowie der hohen Kompatibilität für funktionelle Gruppen katalysieren, wünschenswert.



Schema 23. Rhodiumkomplex katalysierte Addition von Carbonsäuren an Alkine zu Z-selektiven *anti*-Markovnikov-Produkten unter Verwendung von $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ und DPPMP als Phosphanligand nach *Breit et al.*^[4]

In der ersten Veröffentlichung^[4e] wurde davon ausgegangen, dass als Ergebnis der *in situ* Umsetzung der COD-Vorstufe (**1**) mit DPPMP im Verhältnis 1 : 2 der dimere Neutralkomplex $[\text{Rh}(\text{DPPMP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ als Präkatalysator vorliegt. Nach dem in Schema 24 dargestellten von *Breit et al.* postulierten Mechanismus entsteht im ersten Schritt ein Rhodium-Hydrid Komplex, der durch die oxidative Addition der Carbonsäure gebildet wird.^[4e] Da interne Alkine bisher keine Aktivität zeigten, wurde eine η^2 -Koordination des Alkins zum Metall und eine anschließende Umlagerung zu einer η^1 -Vinyliden-Rhodiumspezies angenommen, wie in Referenz [103] beschrieben. Diese wiederum kann leicht durch das Carboxylat am stärksten elektrophilen Kohlenstoff angreifen, gefolgt von einer reduktiven Eliminierung zum Z-*anti*-Markovnikov Produkt (**AM-Z**). Die Z-Selektivität ergibt sich vermutlich aus der sterischen Hinderung zwischen der R²-Gruppe des Substrates und dem sperrigen Rhodiumkatalysator.^[104]



Schema 24. Postulierter Mechanismus für die Rhodiumkomplex katalysierte, intermolekulare Hydro-oxy-carbonylierung zum Z-*anti*-Markovnikov Produkt.^[4e]

Da der Einfluss des Lösungsmittels auf die Regioselektivität der Hydro-oxycarbonylierung bereits für Rutheniumkatalysatoren in THF und CH_2Cl_2 beschrieben ist,^[105] wurde im Arbeitskreis *Breit* der Einfluss von verschiedenartigen Lösungsmitteln auf die Reaktion von Benzoesäure mit 1-Octin weiter untersucht.^[4e] Danach ist das optimale Lösungsmittel THF, was aus diesem Grund für die folgenden systematischen Untersuchungen verwendet wird. CH_2Cl_2 ist nicht geeignet, da in diesem Lösungsmittel nur Ausbeuten von $< 10\%$ erhalten werden konnten.

Der in Kapitel 2.7 untersuchte *in situ* Ligandenaustausch der COD-Vorstufe (**1**) mit DPPMP als Ligand unter Standardbedingungen führt *nicht* zum zunächst vermuteten neutralen Zweikernkomplex $[\text{Rh}(\text{DPPMP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$, sondern zu einer Spezies, bei der sowohl das Kation, als auch das Anion aus einem Rhodiumkomplex besteht: $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$.^{xxxv}

Um zu überprüfen, ob sich mit dem erhaltenen gemischten Rhodiumkomplex $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ die publizierten Ergebnisse zur Z-selektiven *anti*-Markovnikov Addition von Benzoesäure mit 1-Octin reproduzieren lassen, wird zunächst dieser getestet. Der direkte Einsatz des isolierten Komplexes $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ für die oben beschriebene Reaktion führt zu analogen Ergebnissen wie das in der Originalliteratur *in situ* generierte Katalysatorsystem, Tabelle 3, Eintrag 1 und 2.

Um weitere Hinweise zum Mechanismus der Hydro-oxycarbonylierung zu erhalten, soll untersucht werden, welche Komplexe unter *in situ* Bedingungen in Gegenwart der Substrate vorliegen. Hierfür wird ein ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches vor dem Start der Reaktion gemessen, welches aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$, DPPMP, Benzoesäure und 1-Octin im Verhältnis von 1 : 2 : 100 : 150 besteht und 30 min unter Standardbedingungen gerührt wurde. Das in Abbildung 36 dargestellte Spektrum zeigt neben dem noch vorhandenen grün markierten Ausgangskomplex (19 %) mindestens drei weitere Spezies. Hervorzuheben ist das zu 38 % grau markierte Hauptprodukt sowie eine zu 27 % orange markierte unsymmetrische Spezies. Die Bildung von einem Rhodium-Hydrid Komplex, wie im postulierten Mechanismus vorgeschlagen wurde, Schema 24, ist im ^1H -NMR-Spektrum nicht nachweisbar, Abbildung A 142. Kristalle des zu 27 % gebildeten Komplexes können isoliert und mittels Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Molekülstruktur ist ebenfalls in Abbildung 36 dargestellt. Es handelt sich um einen sechsfach koordinierten kationischen Rh(III)-Komplex mit 18 Valenzelektronen, der neben zwei DPPMP Liganden zwei kovalent gebundene Chloratome enthält. Diese stammen sehr wahrscheinlich aus dem zunächst gebildeten Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$. Als Anion liegt ein deprotoniertes “Dimer” des Substrates Benzoesäure vor.

xxxv

Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse sind zu etwa gleichen Teilen in Zusammenarbeit mit Dr. *Wei*, einem Post-Doktorand der Arbeitsgruppe *Heller* entstanden und bereits publiziert, Referenz [4b].

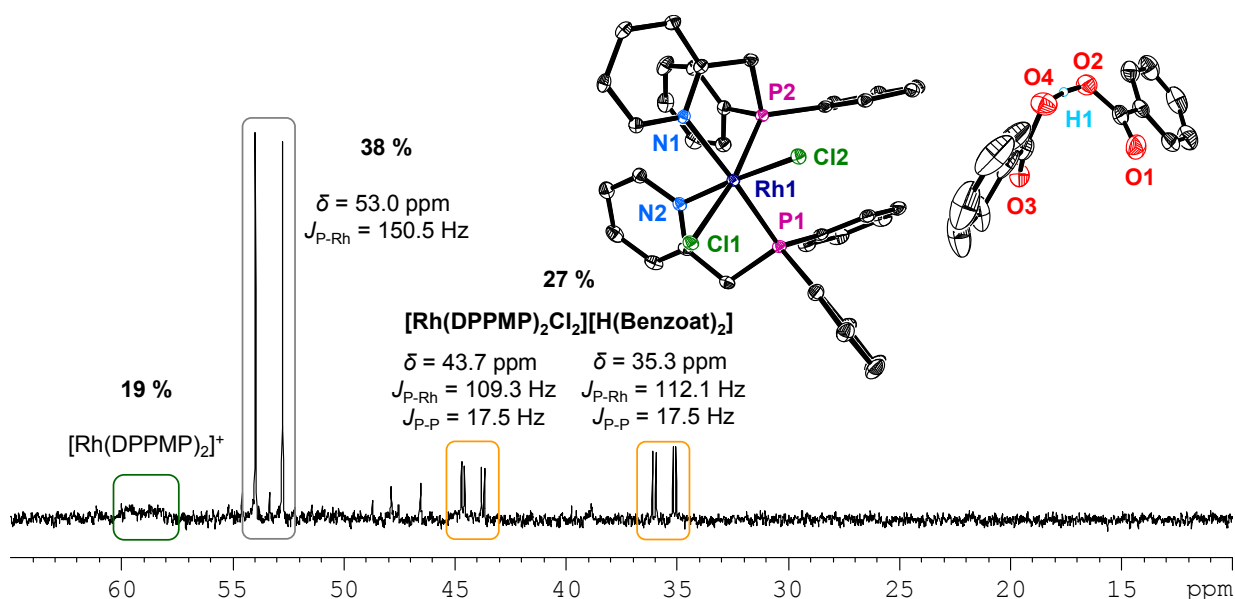


Abbildung 36. ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$, DPPMP, Benzoessäure und 1-Octin im Verhältnis von 1 : 2 : 100 : 150 gelöst in 1 ml THF- d_8 bei Raumtemperatur sowie die Molekülstruktur von $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2\text{Cl}_2][\text{H}(\text{Benzoat})_2]$; ORTEP-Darstellung, die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, die Wasserstoffatome sind mit Ausnahme von H1 nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh1-Cl1 2.404(1), Rh1-Cl2 2.344(1), Rh1-P1 2.279(1), Rh1-P2 2.267(1), Rh1-N1 2.160(2), Rh1-N2 2.068(2), O2-O4 2.444(4), P1-Rh1-N1 79.83(5), P2-Rh1-N2 83.93(6), Cl1-Rh1-Cl2 91.83(2).

Der Einsatz des isolierten neuen Komplexes $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2\text{Cl}_2][\text{H}(\text{Benzoat})_2]$ für die Hydrooxycarbonylierung unter üblichen Reaktionsbedingungen zeigt klar, dass dieser nicht katalytisch aktiv ist, was für den elektronisch gesättigten Rh(III)-Komplex auch zu erwarten ist, Tabelle 3, Eintrag 3.

Nach den bisherigen Befunden entsteht aus dem in der Originalarbeit^[4e] eingesetzten Neutralkomplex $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ ein kationischer Komplex des Typs $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$. Darüber hinaus kann gezeigt werden, dass sich in Gegenwart von Chlorid die inaktive Spezies $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2\text{Cl}_2][\text{H}(\text{Benzoat})_2]$ ausbildet. Aus diesem Grund wird nun ein chloridfreier, kationischer Komplextyp $[\text{Rh}(\text{DPPMP})(\text{Diolefin})]\text{BF}_4$ synthetisiert und direkt für die Katalyse eingesetzt. Die Verwendung von monomeren kationischen Diolefin-Vorstufen anstelle von dimeren neutralen Komplexen war zuvor schon bei anderen Reaktionen, zum Beispiel der enantioselektiven Ringöffnungsreaktion von oxabicyclischen Alkenen, erfolgreich.^[3b]

Die kationischen Präkatalysatoren $[\text{Rh}(\text{DPPMP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ sowie $[\text{Rh}(\text{DPPMP})(\text{COD})]\text{BF}_4$ werden nach der üblichen Methode aus dem $[\text{Rh}(\text{Diolefin})(\text{acac})]$ dargestellt.^{xxii} Für beide Komplexe ist die jeweilige Molekülstruktur des Kations in Abbildung 37 dargestellt.

Werden diese Komplexe jeweils direkt als Katalysator für die Additionsreaktion eingesetzt, zeigen beide nur eine geringe bis mäßige katalytische Aktivität, Tabelle 3, Eintrag 4 und 5.

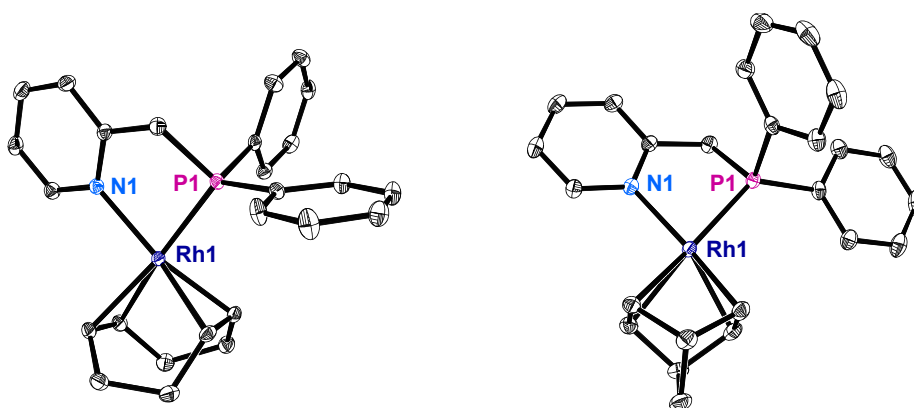


Abbildung 37. Molekülstruktur des jeweiligen Kations in $[\text{Rh}(\text{DPPMP})(\text{COD})]\text{BF}_4$ (links) und $[\text{Rh}(\text{DPPMP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ (rechts); ORTEP-Darstellung, die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle A 10 aufgeführt.

Überraschenderweise kann durch eine geringe Variation der üblichen Reaktionsbedingungen^{xxxvi} für die Synthese des $[\text{Rh}(\text{DPPMP})(\text{COD})]\text{BF}_4$ ein Rh(III)-Hydridkomplex $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2\text{H}(\text{FBF}_3)]\text{BF}_4$ isoliert werden. Die durch Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur ist in Abbildung 38 dargestellt.

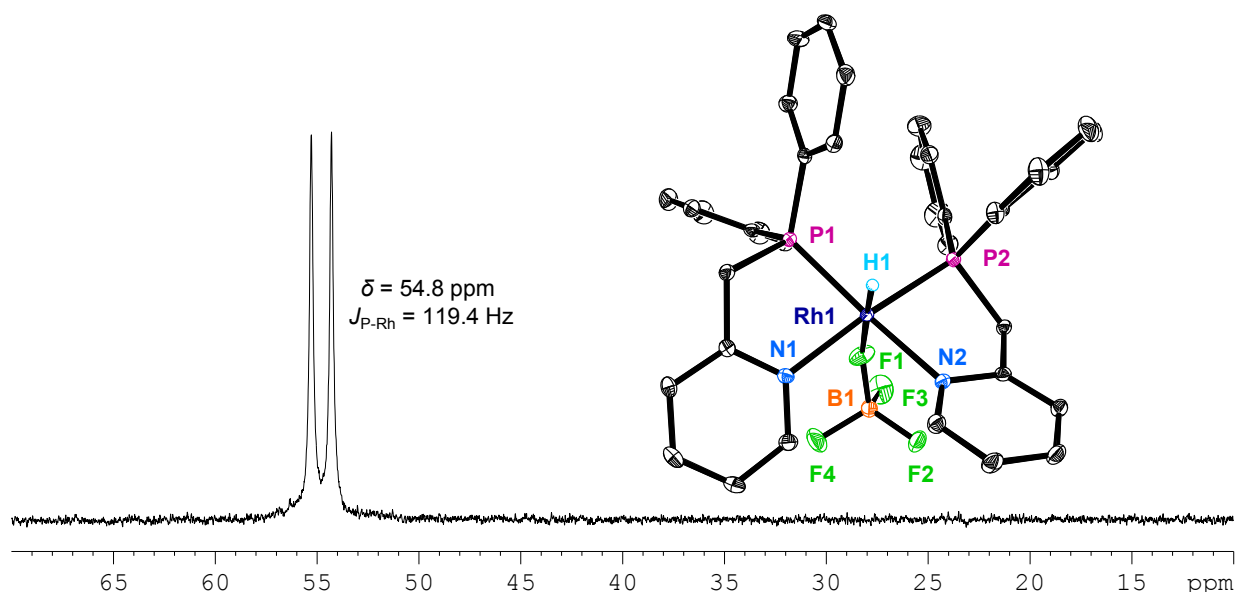


Abbildung 38. ^{31}P -NMR-Spektrum in $\text{THF}-d_8$ und Molekülstruktur von $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2\text{H}(\text{BF}_4)]\text{BF}_4$; ORTEP-Darstellung, die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, die Wasserstoffatome sind mit Ausnahme von H1 nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh1-F1 2.270(2), Rh1-P1 2.236(1), Rh1-P2 2.246(1), Rh1-N1 2.118(2), Rh1-N2 2.132(2), Rh1-H1 1.43(3), Rh1-F1 2.270(2), P1-Rh1-N1 82.44(4), P2-Rh1-N2 80.59(4), N1-Rh1-N2 96.66(7).

^{xxxvi} Statt der üblicherweise langsamen Zugabe der Säure HBF_4 bei 0 °C zum Gemisch aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$ und Phosphanligand wird diese nun schnell bei Raumtemperatur zum Reaktionsgemisch gegeben.

Offenbar kommt es im zweiten Syntheseschritt, der Zugabe der Säure HBF_4 zu einer oxidativen Addition, mit dem Ergebnis der Bildung einer Rh-H Bindung (δ_{H} (Rh-H) = -20.81 ppm) sowie einer Rh-F Bindung mit einem BF_4 -Gegenion. Das ^1H -NMR-Spektrum inklusive Hydridbereich findet sich im Anhang, Abbildung A 143. Diese Struktur ist sowohl komplexchemisch ungewöhnlich, da mit anderen üblicherweise verwendeten Bisphosphanliganden derartige Hydride bisher nicht beobachtet werden, aber auch deshalb interessant, da im postulierten Mechanismus durch oxidative Addition der Benzoessäure ähnliche Spezies angenommen werden, Schema 24.

Der Einsatz des isolierten Komplexes $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2\text{H}(\text{FBF}_3)]\text{BF}_4$ für die Katalyse unter Standardbedingungen führt, mit nur 18 % Ausbeute, zu einer eher geringen Aktivität, Tabelle 3, Eintrag 6. Bemerkenswert ist jedoch, dass es zu einer völligen Verschiebung der Produktverteilung kommt, es wird nur das Markovnikov-Produkt (**M**) gebildet.

Die Bildung des Hydridkomplexes in Gegenwart der Säure HBF_4 führt zu der Überlegung, diese bei der Synthese durch das Substrat Benzoessäure zu ersetzen. Die Rhodiumvorstufe $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$ wird dementsprechend mit DPPMP sowie Benzoessäure im Verhältnis 1 : 1 : 4 in THF unter Standardbedingungen umgesetzt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Gemisches zeigt nur ein Dublett, welches dem des oben beschriebenen Kations $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2]^+$ entspricht, Abbildung A 144. Dies wird durch die erhaltene Molekülstruktur des Komplexes $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2][\text{H}(\text{Benzoat})_2]$ bestätigt, Abbildung 39. Anders als mit HBF_4 kommt es aber offenbar nicht zur oxidativen Addition der Benzoessäure, folgerichtig lassen sich im ^1H -NMR-Spektrum auch keine Hydridsignale nachweisen, Abbildung A 145.

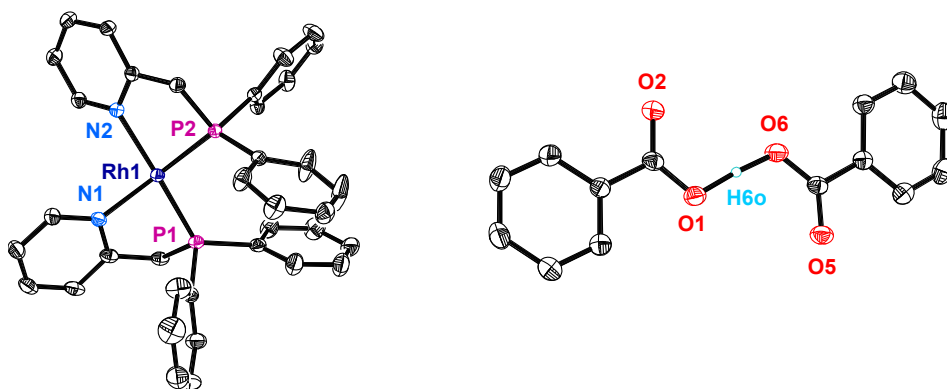


Abbildung 39. Molekülstruktur von $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2][\text{H}(\text{Benzoat})_2]$; ORTEP-Darstellung, die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K, die Wasserstoffatome sind mit Ausnahme von H60 nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh1-P1 2.204(1), Rh1-P2 2.187(1), Rh1-N1 2.133(2), Rh1-N2 2.109(2), O1-O6 2.451(3), P1-Rh1-N1 79.66(5), P2-Rh1-N2 82.23(5), Cl1-Rh1-Cl2 91.83(2).

Der kationische, etwa quadratisch planare 16 Elektronen Rh(I)-Komplex, wird durch zwei DPPMP Liganden koordiniert, das Anion bildet wiederum ein „Benzoessäure-Benzoat“. Damit unterscheidet sich dieser Komplex, verglichen mit der ursprünglich eingesetzten Rhodiumspezies $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$, dem Ergebnis der *in situ* Umsetzung von (1) und DPPMP, nur im Anion. Es liegt nahe auch den isolierten Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2][\text{H}(\text{Benzoat})_2]$ separat für die Hydro-oxycarbonylierung einzusetzen. Das Ergebnis entspricht etwa der üblichen Standardaktivität sowie Regioselektivität des Originalsystems, Tabelle 3, Eintrag 7. Ein ähnliches Resultat erhält man auch, wenn der Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2]\text{BF}_4$ eingesetzt wird,^{xxxvii} der sich wiederum nur im Anion von den zwei zuvor betrachteten Spezies unterscheidet, Tabelle 3, Eintrag 8.

Betrachtet man die Stöchiometrie der Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$ mit einem Äquivalent DPPMP in Gegenwart eines geringen Überschusses von 4 Äquivalenten Benzoessäure, muss aus Bilanzgründen neben der gefundenen Verbindung $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2][\text{H}(\text{Benzoat})_2]$ noch eine zweite Rhodiumspezies vorliegen, welche keinen DPPMP Liganden enthält, da im ^{31}P -NMR-Spektrum praktisch nur die kationische Spezies $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2]^+$ detektiert wird, Abbildung A 144.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung, in dem koordiniertes COD nachweisbar ist, Abbildung A 145, sowie die ESI/MS Analyse (Massenzahlen 332 sowie 664) sprechen für die Bruttozusammensetzung „ $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Benzoat})]$ “ der zu erwartenden zweiten Rhodiumspezies. Denkbar ist ein $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{Benzoat})]$ oder alternativ ein benzoat-verbrückter Neutralkomplex $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Benzoat})]_2$. Durch die Reaktion von $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$ mit Benzoessäure in THF ist es möglich, diesen μ_2 -benzoat-verbrückten Neutralkomplex zu isolieren und durch Röntgenkristallstrukturanalyse zu charakterisieren. Die Molekülstruktur des neutralen, benzoat-verbrückten Komplexes $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Benzoat})]_2$ ist in Abbildung 40 dargestellt.

Die *in situ* Reaktion von $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$ mit einem Äquivalent DPPMP in Gegenwart von Benzoessäure und 1-Octin zeigt überraschenderweise eine wesentlich höhere Aktivität der Hydro-oxycarbonylierung als bisher beobachtet wurde. Statt der üblicherweise notwendigen 16 Stunden Reaktionszeit bei 110 °C lässt sich diese nun bei gleichbleibender Selektivität auf 4 Stunden reduzieren, Tabelle 3, Eintrag 9. Da, wie bereits gezeigt, der Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2][\text{H}(\text{Benzoat})_2]$ allein zu keiner verbesserten Aktivität führt, muss für die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit die Spezies $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Benzoat})]_2$ zumindest mitverantwortlich sein.

^{xxxvii} $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2]\text{BF}_4$ wird durch Umsatz von $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ mit DPPMP im Verhältnis 1 : 2 erhalten.

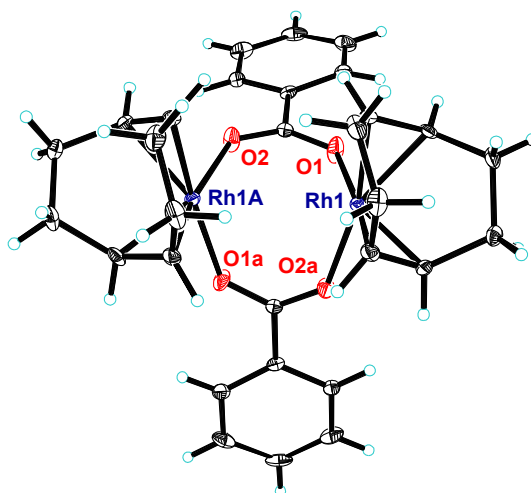


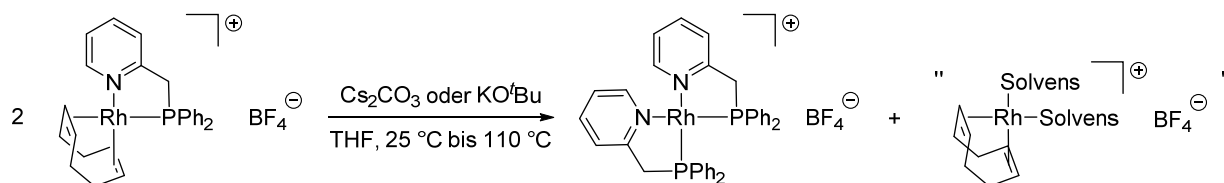
Abbildung 40. Molekülstruktur von $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Benzoat})]_2$; ORTEP-Darstellung, die thermischen Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh1-C 2.088-2.110(6), Rh1-O1 2.086(4), Rh1-O2a 2.086(4), O1-Rh1-O2a 92.7(2).

Es ist also scheinbar ein Gemisch aus zwei Komplexen für die Steigerung der Aktivität nötig. Aus diesem Grund wird der zuvor normal aktive Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2]\text{BF}_4$ mit einem Äquivalent $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$ versetzt; dieses Gemisch zeigt ebenfalls eine vergleichbare katalytische Aktivität, wie das zuvor gefundene System $([\text{Rh}(\text{DPPMP})_2][\text{H}(\text{Benzoat})_2]/[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Benzoat})]_2)$, Tabelle 3, Eintrag 10. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Anionen BF_4^- und acac^- in Gegenwart von überschüssigem Substrat Benzoesäure entsprechend ausgetauscht werden. Möglicherweise beruht die beschleunigende Wirkung von $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Benzoat})]_2$ also lediglich auf einer Effizienzerhöhung des Protonentransfer Benzoesäure/Benzoat. Die neutrale Spezies $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Benzoat})]_2$ allein zeigt hingegen praktisch keine katalytische Aktivität, Tabelle 3, Eintrag 11.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Zugabe von katalytischen Mengen an Basen wie z. B. Cs_2CO_3 ebenfalls eine beschleunigende Wirkung für die verwandte Kupplung von Allenen mit Carbonsäuren zeigt.^[4c] Die Ursache der beschleunigenden Wirkung der Base ist möglicherweise auf die Gegenwart von Carboxylat, welches nukleophiler als die Carbonsäure ist, zurückzuführen. Ein ähnlicher Effekt wurde schon bei der Rutheniumkomplex katalysierten Addition von Carbonsäuren an Alkine in Gegenwart von Carboxylaten oder Carbonaten als Liganden beobachtet.^[92i-k] Es ist andererseits ebenfalls bekannt, dass die Zugabe von Basen zu kationischen Rh(I)-Komplexen zumindest bei Raumtemperatur zu Dreikernkomplexen des Typs $[\text{Rh}_3(\text{Bisphosphan})_3(\mu_3\text{-X})_2]$ führen kann.^[79,106] Vor diesem Hintergrund liegt es nahe, die Zugabe von Cs_2CO_3 zu den eigentlich wenig aktiven kationischen Komplexen $[\text{Rh}(\text{DPPMP})(\text{COD})]\text{BF}_4$ und $[\text{Rh}(\text{DPPMP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ zu testen, Tabelle 3, Eintrag 4 und 5. Mit dem System aus $[\text{Rh}(\text{DPPMP})(\text{COD})]\text{BF}_4$ und Cs_2CO_3 kann für das Standardsystem

überraschenderweise die Reaktionszeit von den üblichen 16 Stunden auf zwei Stunden ohne Selektivitätsverlust reduziert werden, Tabelle 3, Eintrag 12.

Basierend auf diesen sehr positiven Ergebnissen soll der Einfluss der Base näher untersucht werden. Im Ergebnis lässt sich feststellen, dass sich in Anwesenheit von Cs_2CO_3 beziehungsweise KO^tBu aus $[\text{Rh}(\text{DPPMP})(\text{COD})]\text{BF}_4$ ein Gemisch aus $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2]\text{BF}_4$ und einem zweiten Rhodiumkomplex ohne DPPMP als Ligand bildet. Aus Stöchiometriegründen ist ein „Rh(COD)Solvens“ Komplex wahrscheinlich, Schema 25.



Schema 25. Bildung von $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2]\text{BF}_4$ und "Rh(COD)Solvens" aus $[\text{Rh}(\text{DPPMP})(\text{COD})]\text{BF}_4$ durch Zusatz von Base (Cs_2CO_3 oder KO^tBu).

Es ist leicht vorstellbar, dass der Austausch des Anions BF_4 durch Benzoat in den beiden dargestellten Komplexen ein aktives System ähnlich oder gleich Eintrag 9 in Tabelle 3 entsteht. Die Halbierung der Reaktionszeit von 4 auf 2 Stunden ist damit jedoch noch nicht erklärt und bedarf weiterer Untersuchungen.

Offen ist auch die Rolle des durch den Chelateffekt sehr guten Komplexbildners COD. Sollte freies COD während der Katalyse vorliegen, die Stöchiometrie des Komplexbereiches $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2][\text{H}(\text{Benzoat})_2]/[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Benzoat})]_2$ deutet darauf hin, könnte dies unter Umständen die katalytische Aktivität negativ beeinflussen.^[85] Aus diesem Grund wird anstelle der üblichen Vorstufe $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$ der entsprechende COE-Komplex $[\text{Rh}(\text{COE})_2(\text{acac})]$ mit einem Äquivalent DPPMP in Gegenwart eines Überschusses an Benzoesäure (4 bis 50 Äquivalente) eingesetzt, Tabelle 3, Eintrag 13. Der direkte Vergleich mit Eintrag 9 zeigt, dass sich die Gesamtreaktionszeit von 4 auf 2 Stunden reduzieren lässt. Die zusätzliche Zugabe von zwei Äquivalenten Cs_2CO_3 führt zu einer Reaktionszeit von nur noch einer Stunde sowie einer besseren Selektivität, Tabelle 3, Eintrag 14.

Tabelle 3: Addition von Benzoesäure an 1-Octin mit verschiedenen Rhodiumkomplexen unter den angegebenen Reaktionsbedingungen.^[a]

$\text{Ph-COOH} + \text{C}_6\text{H}_{13}\text{-C}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{Zeit [h]}]{\text{Katalysator, THF, 110 }^\circ\text{C}}$

$\text{AM-Z} + \text{AM-E} + \text{M}$

Eintrag	Katalysator	Zeit (h)	AM-Z/AM-E/M ^[b]	Ausbeute (%)
1	[Rh(COD)(μ ₂ -Cl)] ₂ /DPPMP ^[4e]	16	91/3/6	84
2	[Rh(DPPMP) ₂][Rh(COD)Cl ₂]	16	92/3/5	87
3	[Rh(DPPMP) ₂ Cl ₂][H(Benzoat) ₂]	16	26/-/69	≈5
4	[Rh(DPPMP)(COD)]BF ₄	16	11/44/45	38
5	[Rh(DPPMP)(NBD)]BF ₄	16	-/-/12	50
6	[Rh(DPPMP) ₂ H(FBF ₃)]BF ₄	16	-/-/100	18
7	[Rh(DPPMP) ₂][H(Benzoat) ₂]	16	89/2/9	92
8	[Rh(DPPMP) ₂]BF ₄	16	95/2/3	94
9	[Rh(DPPMP) ₂][H(Benzoat) ₂]/ [Rh(COD)(μ ₂ -Benzoat)] ₂	4	95/2/3	98
10	[Rh(DPPMP) ₂]BF ₄ / [Rh(COD)(acac)]	4	80/8/12	87
11	[Rh(COD)(μ ₂ -Benzoat)] ₂	4	-/-/100	≈3
12	[Rh(DPPMP)(COD)]BF ₄ /Cs ₂ CO ₃	2	94/3/3	98
13	[Rh(COE) ₂ (acac)]/DPPMP ^[c]	2	95/2/3	95
14	[Rh(COE) ₂ (acac)]/DPPMP/Cs ₂ CO ₃ ^[c]	1	96/2/2	95

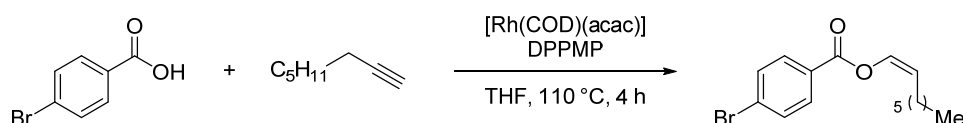
^[a] Reaktionsbedingungen: 0.0044 mmol der Rhodiumvorstufe, 0.44 mmol Benzoesäure und 0.66 mmol 1-Octin werden in 1 ml THF gelöst und bei 110 °C zwischen 1 und 16 Stunden gerührt.

^[b] Das Verhältnis (**AM-Z/AM-E/M**) wird durch Integration der olefinischen Protonen im entsprechenden ¹H-NMR-Spektrum bestimmt.

^[c] Vor der Zugabe von 1-Octin wird der Komplex in Anwesenheit von Benzoesäure (50 Äquivalente) bei Raumtemperatur in THF generiert.

Das in dieser Arbeit entwickelte Katalysatorsystem [Rh(DPPMP)₂][H(Benzoat)₂]/[Rh(COD)(μ₂-Benzoat)]₂ kann für die effektivere Herstellung einer Reihe von Enolestern eingesetzt werden. Dies wurde im Rahmen der Diplomarbeit von Frau *Pedroni* im Arbeitskreis *Breit* geprüft.^[107] Das Ergebnis der Arbeit ist in Tabelle A 2 zusammenhängend dargestellt.^[4b] Da der Ausgangskomplex [Rh(COE)₂(acac)] sehr oxidationsempfindlich ist, wurde der Fokus hauptsächlich auf den stabileren Komplex [Rh(COD)(acac)] gelegt, welcher durch Umsetzung mit DPPMP und Benzoesäure zunächst das zuvor beschriebene Katalysatorgemisch

$[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2][\text{H}(\text{Benzoat})_2]/[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Benzoat})]_2$ ausbildet, Tabelle 3, Eintrag 9. Die Zugabe von Alkin erfolgt erst in einem zweiten Schritt. Verschiedene substituierte aromatische und aliphatische Carbonsäuren können mit diesem neuen Katalysatorsystem zu den entsprechenden Enolestern umgesetzt werden. Neben den guten Ausbeuten bleibt, verglichen mit der Originalprozedur, auch die Selektivität erhalten. Es ist ebenfalls möglich den Umfang der Reaktion durch funktionalisierte, sowie Heteroatom enthaltende terminale Alkine zu erweitern. Hervorzuheben ist beispielsweise die nun erstmals mögliche Umsetzung von 4-Brombenzoesäure mit 1-Octin mit einer Ausbeute von 69 %, Schema 26.



Schema 26. Reaktionsschema der Umsetzung von 4-Brombenzoesäure mit 1-Octin.

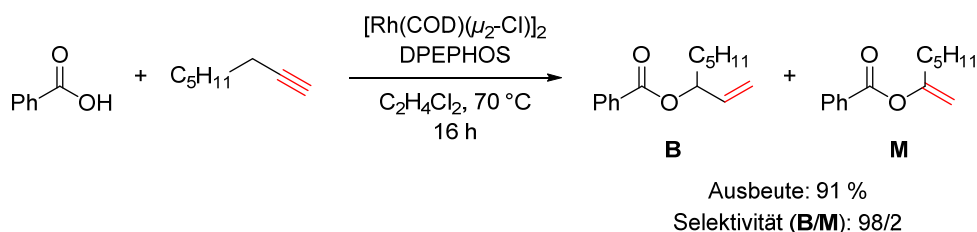
Mit der ursprünglichen Prozedur war dieses Produkt nicht zugänglich, da es bei langen Reaktionszeiten (16 h) wieder zerfällt. Dieses Ergebnis zeigt noch einmal die Notwendigkeit von aktiveren Katalysatoren zur Erhöhung der Substratbreite.

Weiterführende Untersuchungen in dieser Arbeit haben zudem gezeigt, dass sich das System $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]/\text{DPPMP}$ in Bezug auf die Reaktionstemperatur optimieren lässt. Hierfür wird die Hydro-oxycarbonylierung bei einer Katalysatorkonzentration von $c_{[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]} = 8.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und einem Katalysator/Substrat Verhältnis von 1 : 50 in 1 ml THF durchgeführt. Die Additionsreaktion von Benzoesäure und 1-Octin wird nach 30 min sowie 60 min bei verschiedenen Temperaturen zwischen 90 °C und 120 °C durch Entfernen des Substrates 1-Octin mittels Anlegen eines Vakuums gestoppt.

Den höchsten Umsatz erhält man bei einer Temperatur von 105 °C. Anders als in der Originalliteratur beobachten wir bei dieser Temperatur auch eine bessere Selektivität, **AM-Z/AM-E/M** mit 96/2/2, Tabelle A 3. Bei 120 °C verschlechtert sich dagegen die Selektivität gravierend zugunsten der Bildung des Markovnikov-Produktes (**M**), **AM-Z/AM-E/M** mit 50/11/39. In Abbildung A 146 ist die Ausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

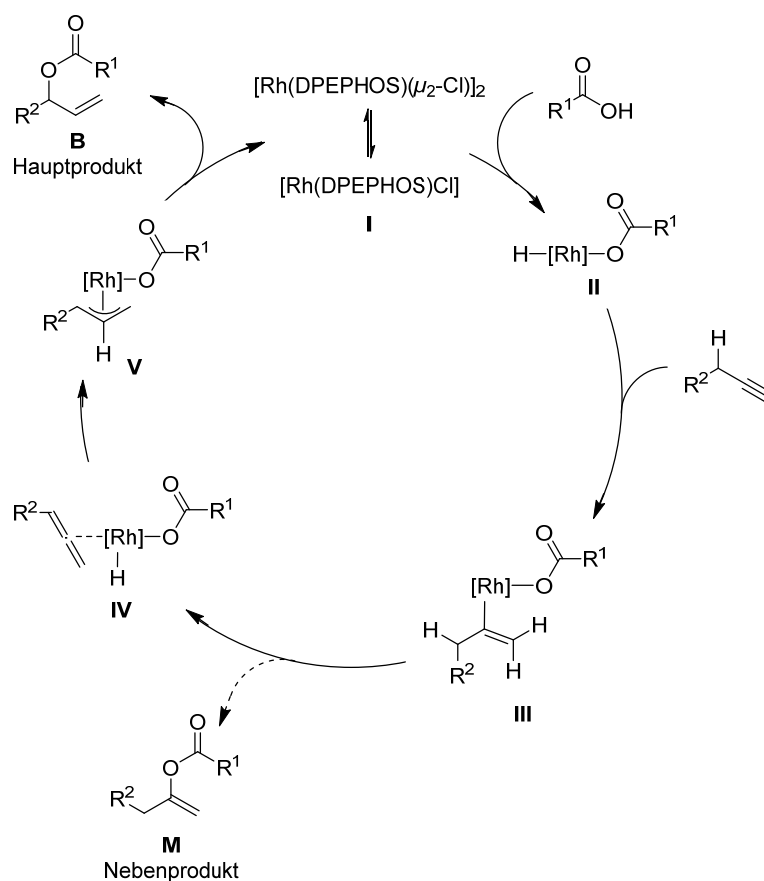
4.3 Mechanistische Untersuchungen zur propargylichen CH-Aktivierung

Anders als bei der zuvor untersuchten Hydro-oxycarbonylierung mit DPPMP als Ligand, hat sich herausgestellt, dass bei der propargylichen CH-Aktivierung mit dem Allylester (**B**) als Hauptprodukt die besten Ausbeuten und Selektivitäten mit DPEPHOS als Ligand erzielt werden, Schema 27.



Schema 27. Redoxneutrale atomökonomische Kupplung von Carbonsäuren an terminale Alkine nach *Breit et al.*^[4d]

Auch bei der propargylichen CH-Aktivierung wird zunächst in dem von *Breit et al.* postulierten Mechanismus die oxidative Addition der Benzoesäure unter Bildung einer Rh-H-Bindung (**II**) als erster Schritt angenommen, Schema 28.^[4c,d]



Schema 28. Postulierter Mechanismus für die Rhodiumkomplex katalysierte Kupplung von terminalen Alkinen an Carbonsäuren nach *Breit et al.*^[4c,d]

Erst im zweiten Schritt tritt das Alkin, unter Bildung eines σ -Vinyl-Rhodiumkomplexes (**III**), in den Mechanismus ein. Dieser kann zum einen durch reductive Eliminierung zum Nebenprodukt (**M**) reagieren, oder es kommt durch eine β -Hydrid-Eliminierung zur Ausbildung einer π -Allyl-Rhodiumspezies (**IV**). Einen Hinweis, dass solch ein Komplex während der Katalyse vorliegen könnte, wurde durch den Umsatz von Cyclohexyllallen mit Benzoesäure erhalten. Der entsprechende Allylester (**B**) konnte mit einer Ausbeute von 76 %

nachgewiesen werden, ohne dass die Bildung des Nebenproduktes (**M**) beobachtet wurde. Durch eine intramolekulare reduktive Eliminierung des höher substituierten C-Atoms in (**V**) bildet sich der gewünschte verzweigte Allylester (**B**).

Aus Kapitel 2.5.2 ist bereits bekannt, dass bei der *in situ* Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**1**) mit dem DPEPHOS in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2^{\text{xxv}}$ zu 80 % der erwartete Neutralkomplex $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ gebildet wird, Abbildung 20. Auch unter Reaktionsbedingungen, also bei 70 °C, bleibt der Komplex $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ stabil, Abbildung 41a.^{xxxviii}

Dem postulierten Mechanismus zufolge, Schema 28, koordiniert am aktiven „Katalysator“ zuerst die Benzoesäure.^{xxxix} Um die Reihenfolge der Koordination zu prüfen, werden Benzoesäure und 1-Octin separat zum Reaktionsgemisch aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**1**) und DPEPHOS, also der *in situ* gebildeten Katalysatorvorstufe $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ gegeben und die Lösung ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht, Abbildung 41.

Nach Zugabe von nur Benzoesäure zum *in situ* Katalysatoransatz passiert praktisch nichts. Bis auf geringe Änderungen lässt sich nach 60 min bei Raumtemperatur immer noch der Neutralkomplex $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ als Hauptprodukt im ^{31}P -NMR-Spektrum ausmachen, Abbildung 41b. Gibt man zu dieser Lösung anschließend das 1-Octin, lassen sich im ^{31}P -NMR-Spektrum mindestens vier neue Komplexe nachweisen, Abbildung A 147.

Die alleinige Zugabe des 1-Octin zum *in situ* Ansatz aus der COD-Vorstufe (**1**) und DPEPHOS führt dagegen zu zwei neuen Komplexen, welche nicht der Katalysatorvorstufe $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\mu_2\text{-Cl})]_2$, sowie auch nicht dem freien Liganden ($\delta = -16.5$ ppm) entsprechen. Anders ausgedrückt, zumindest bei Raumtemperatur reagiert das *in situ* Ergebnis innerhalb von 60 min mit dem 1-Octin, Abbildung 41c. Nach 24 Stunden liegt die blau markierte Spezies quasi quantitativ (95 %) vor, Abbildung A 148. Die in Abbildung 41c grau gekennzeichnete Spezies ist demzufolge als Intermediat anzusehen.^{xl}

^{xxxviii} Die in diesem Kapitel beobachteten Rhodiumkomplexe mit gleicher chemischer Verschiebung und Kopplungskonstante im ^{31}P -NMR-Spektrum sind mit der gleichen Farbe markiert.

^{xxxix} Es wird angenommen, dass der *in situ* generierte Präkatalysator $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ monomerisiert und sich so die eigentlich aktive Spezies bildet, vergleiche Referenz [84].

^{xl} Dieses Ergebnis deutet auch darauf hin, dass die im *in situ* Gemisch aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**1**) und DPEPHOS beobachteten Nebenprodukte (25 %), Abbildung 41a, mit 1-Octin zumindest teilweise zum gleichen Reaktionsprodukt führen, da dieses zu >95 % vorliegen.

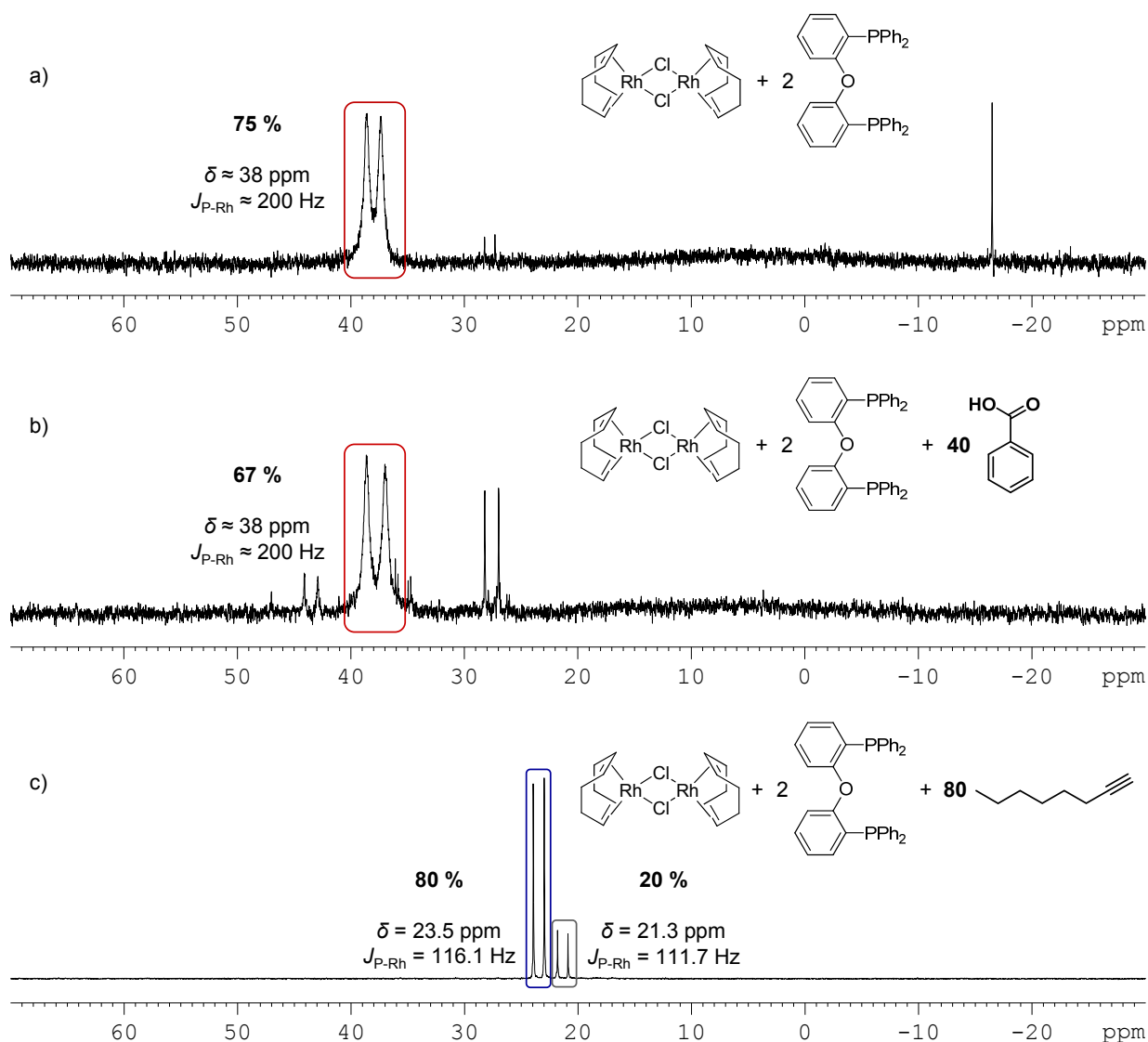


Abbildung 41. ^{31}P -NMR-Spektren des Reaktionsgemisches aus: a) $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]_2$ (**1**) und DPEPHOS, b) (**1**), DPEPHOS sowie 40 Äquivalenten Benzoesäure, c) (**1**), DPEPHOS sowie 80 Äquivalenten 1-Octin, jeweils in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{-}d_4$ nach 60 min bei Raumtemperatur.

Die Struktur dieses „Alkinkomplexes“ ist bisher noch nicht geklärt, wichtig für die folgenden mechanistischen Untersuchungen ist aber die offensichtliche Tatsache, dass das 1-Octin, entgegen dem ursprünglich vorgeschlagenen Katalysezyklus, Schema 28, zuerst koordiniert.

Zu bemerken ist darüber hinaus, dass mit dem 1-Octin offenbar Nebenreaktionen ablaufen, entsprechende Signale im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich häufig beobachten, Abbildung A 149. Vermutlich handelt es sich hierbei um ein Dimerisierungsprodukt des 1-Octins.^[108]

Die im zweiten Schritt bei Raumtemperatur zugegebene Benzoesäure führt zu einem ^{31}P -NMR-Spektrum, welches wieder vier Signalsätze zeigt, wie sie auch zu finden sind, wenn die Substrate in umgekehrter Reihenfolge zum Reaktionsgemisch gegeben werden, Abbildung 42 im Vergleich mit Abbildung A 147. Die Signalverhältnisse hingegen unterschieden sich voneinander. Als Hauptprodukt liegt in diesem Fall die blau markierte Spezies zu 68 % vor.

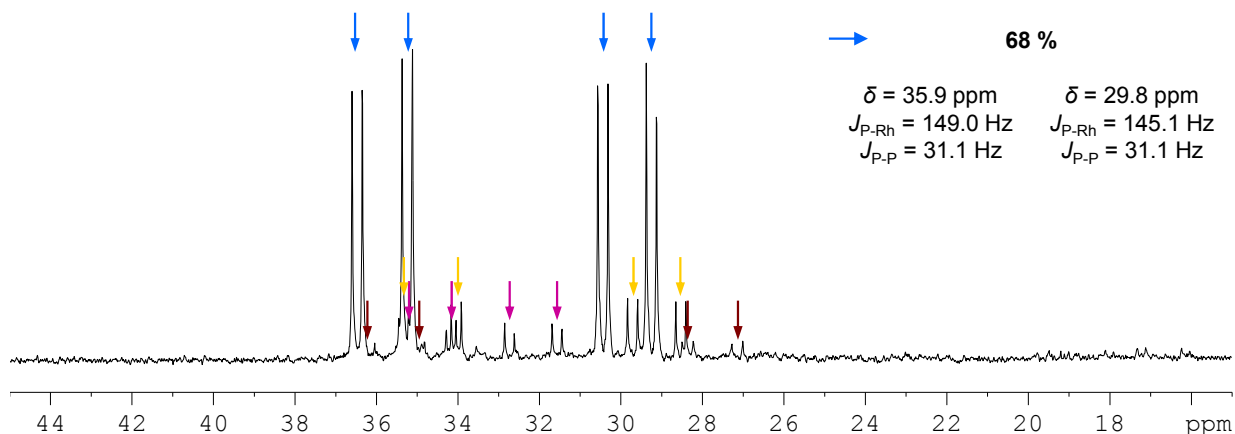


Abbildung 42. ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**1**), DPEPHOS und 1-Octin im Verhältnis von 1 : 2 : 80 in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{-}d_4$ nach 24 Stunden bei Raumtemperatur und anschließender Zugabe von 40 Äquivalenten Benzoesäure.

Unabhängig von der Reihenfolge der Zugabe der Substrate zum Katalysatorsystem $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**1**)/DPEPHOS erhält man nach dem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 70°C im anschließend gemessenen ^{31}P -NMR-Spektrum das gleiche Signalmuster. Die violett sowie die blau markierte Spezies liegen als Hauptkomplexe vor, Abbildung 43. Auffällig bei der Betrachtung der ^{31}P -NMR-Spektren ist die Aufspaltung der Signale, welche ihre Ursache in der unterschiedlichen chemischen Umgebung der P-Atome hat. Dies könnte durch die Koordination von Edukt, einem geeigneten Intermediat oder auch dem Produkt am Rhodium verursacht werden, wobei es auch andere Hinweise für eine Produktkoordination gibt.^{xli}

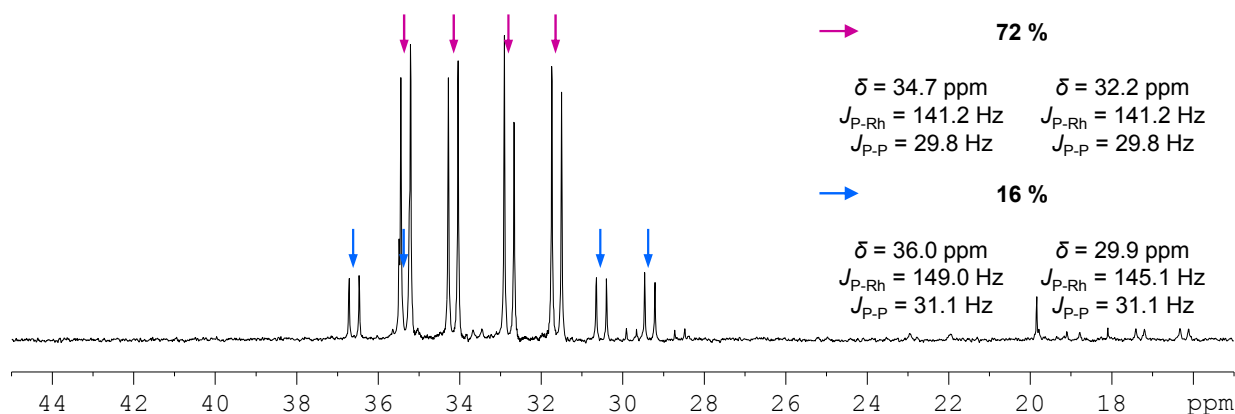


Abbildung 43. ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**1**), DPEPHOS, Benzoesäure und 1-Octin im Verhältnis von 1 : 2 : 40 : 80 in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{-}d_4$ nach 16 Stunden bei 70°C .

^{xli} Die Ergebnisse, welche durch *in-situ* IR-spektroskopische Messungen in Freiburg erhalten werden, belegen eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit Erhöhung der Produktkonzentration. Dieser Effekt deutet auf eine Produktinhibierung durch den Allylester hin.

Um Nebenprodukte auszuschließen, die möglicherweise durch verschiedene Ausgangskomplexe der *in situ* Umsetzung entstehen, wird für den folgenden Versuch der isolierte Präkatalysator $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ eingesetzt. Die Anzahl der im ^{31}P -NMR-Spektrum nachweisbaren Spezies verringert sich jedoch nicht, Abbildung A 150 im Vergleich zu Abbildung 43.

Im kompletten Versuchsansatz sind laut ^{31}P -NMR-Spektrum mindestens vier Spezies in Lösung, wobei die blau und violett markierten Signalsätze am Ende der Reaktion dominieren. Um die bereits erwähnte mögliche Produktinhibierung näher zu untersuchen, wird der Präkatalysator $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ mit dem isolierten Produkt (**B**) umgesetzt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum lässt sich überraschenderweise der blau gekennzeichnete Signalsatz, der auch *während* der Katalyse sichtbar ist, nachweisen, Abbildung 44. Dies bestätigt zumindest eine Koordination des Produktes.

Die Zugabe des isolierten Nebenprodukts (**M**) zum Präkatalysator $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ führt zu keiner Änderung des ^{31}P -NMR-Spektrums, (**M**) koordiniert dem zufolge nicht, Abbildung A 151.

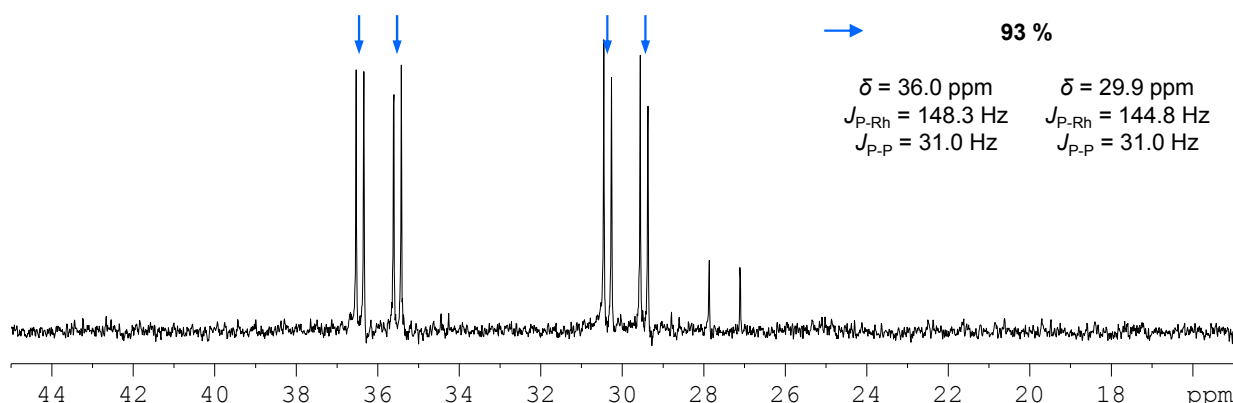


Abbildung 44. ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches aus Präkatalysator $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ und dem verzweigten Allylester (**B**) in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{-}d_4$ bei Raumtemperatur.

Dass der „Produktkomplex“ in Abbildung 42 bereits bei Raumtemperatur im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden kann, ist insofern interessant, da im dazugehörigen ^1H -NMR-Spektrum noch kein freies Produkt (**B**) belegbar ist, Abbildung A 152. Die Intensität der ^{31}P -NMR-Signale (68 %) in Abbildung 42 spricht deshalb für eine sehr starke Komplexbildung.

Als Koordinationsstelle des Produktes am Rhodium ist sowohl der Sauerstoff, als auch der Aromat sowie die Doppelbindung in Betracht zu ziehen. Wird die terminale Doppelbindung mit Pd/C hydriert und der erhaltene Benzoesäure-3-octylester zusammen mit $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ gelöst, zeigt sich im ^{31}P -NMR-Spektrum praktisch nur der Signalsatz von $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\mu_2\text{-Cl})]_2$, Abbildung A 153. Der Benzoesäure-3-octylester koordiniert

also nicht mehr, so dass davon auszugehen ist, dass die Doppelbindung eine wichtige Rolle bei der Koordination des Allylesters (**B**) spielt.

Schließlich ist es gelungen durch Übersichten der THF-Lösung aus $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ und dem verzweigten Allylester (**B**) mit Hexan Kristalle zu erhalten, die mittels Röntgenkristallstrukturanalyse sowie NMR-Spektroskopie charakterisiert werden können, Abbildung 45.

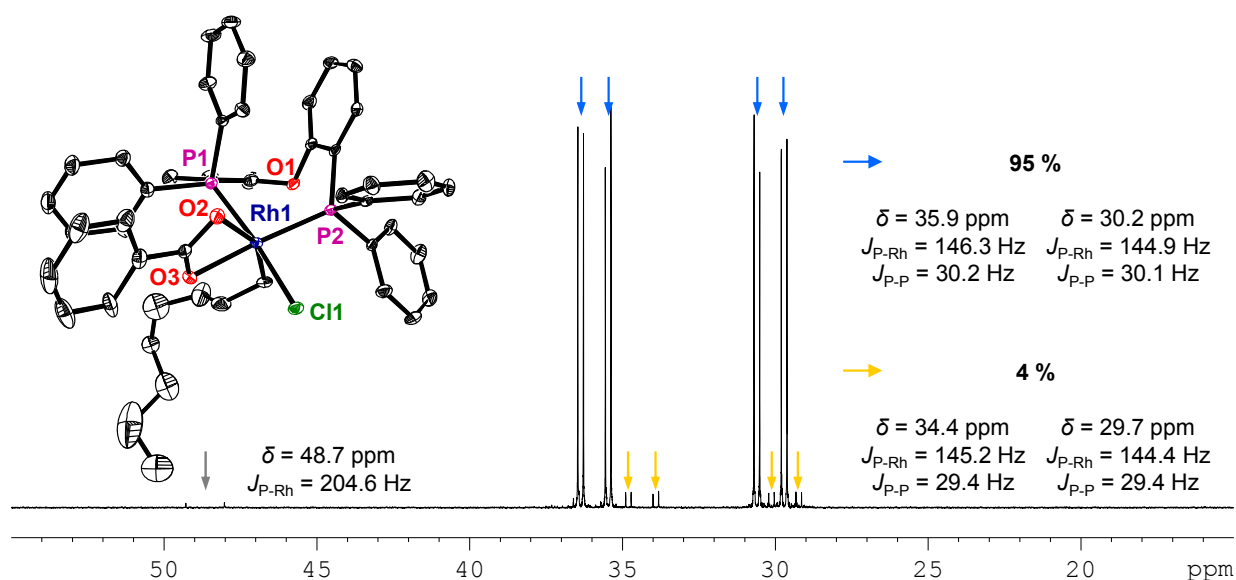
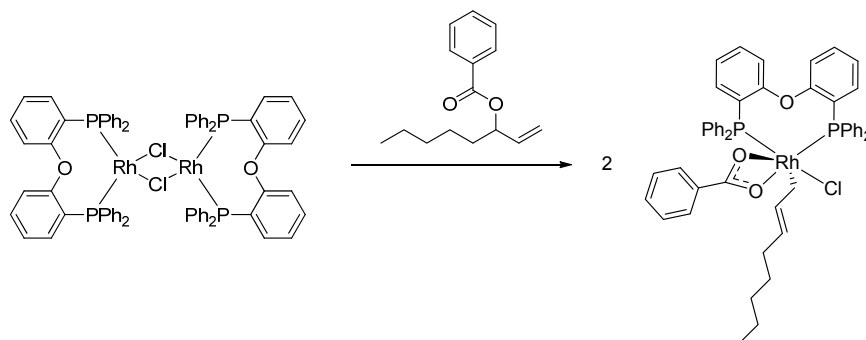


Abbildung 45. ^{31}P -NMR-Spektrum der in $\text{THF-}d_8$ gelösten Kristalle sowie die Molekülstruktur von $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\sigma\text{-Allyl})(\text{Benzoat})\text{Cl}]$; ORTEP-Darstellung; Ellipsoide repräsentieren 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersicht halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh1-P1 2.293(1), Rh1-P2 2.271(1), Rh1-Cl1 2.398(1), Rh1-O2 2.340(2), Rh1-O3 2.139(2), Rh1-C 2.089(3), P1-Rh1-P2 98.33(3), P1-Rh1-Cl1 170.66(3), P1-Rh1-C 95.88(9).

Es handelt sich um einen 18-Elektronen-Rh(III)-Komplex, an dem der Allylester (**B**) zwar koordiniert ist, aber nicht mehr in der eingesetzten Form vorliegt. Es kommt zu einer oxidativen Addition des Esters (**B**). Das Benzoat koordiniert nun chelatisierend über beide Sauerstoffatome am Rhodium, während die endständige Doppelbindung des Octens zu einem internen 2-Octen isomerisiert ist, welches über das terminale C-Atom mit dem Rhodium eine σ -Bindung eingeht, Schema 29. Die Bildung von (**B**) aus solch einem Komplex lässt sich also als reduktive Eliminierung beschreiben und entspricht damit in der Regel dem letzten Schritt im Katalysezyklus.



Schema 29. Bildung eines monomeren Produktkomplexes durch oxidative Addition des Allylesters (**B**) an den dimeren Neutralkomplex $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\mu_2\text{-Cl})_2]$.

Werden die isolierten Kristalle wieder gelöst, weist das ^{31}P -NMR-Spektrum den typischen Signalsatz auf, Abbildung 45, welcher unter anderem auch während und nach der Reaktion zu beobachten ist.

Neben dem zu 95 % vorliegenden $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\sigma\text{-Allyl})(\text{Benzoat})\text{Cl}]$ (blau) ist zu 4 % ein weiterer Signalsatz (gelb) im ^{31}P -NMR-Spektrum nachweisbar. Eventuell ist eine Variation der Anordnung von Cl^- , Benzoat und 2-Octenyl Ursache für den zweiten Signalsatz (Konformationsisomere). Bei der zu 0.5 % (grau) vorhandenen Spezies ($\delta = 48.7$ ppm) handelt es sich wahrscheinlich um den Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\text{THF})_2]^+$. Kopplungskonstanten von $J_{\text{P-Rh}} > 200$ Hz sind typisch für solche Rhodium-Bisphosphankomplexe.

Unterstützend zur Röntgenkristallstrukturanalyse wurden ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P - sowie ^1H COSY-, ^1H NOESY-, HSQC- und HMBC-Spektren angefertigt. Anhand dieser Messungen erfolgt die Zuordnung der ^1H -NMR und ^{13}C -NMR Signale vom 2-Octenyl und dem Benzoat, Abbildung A 154 bis Abbildung A 160.

Die durch Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur von $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\sigma\text{-Allyl})(\text{Benzoat})\text{Cl}]$ lässt sich auf diese Weise auch in Lösung bestätigen. Weiterhin kann so die Lage der Doppelbindung eindeutig bestimmt werden, was mittels Röntgenkristallstruktur-analyse nicht sicher ermittelt werden kann. Ein im postulierten Mechanismus angenommener η^3 -Enyl-Komplex kann nicht nachgewiesen werden. Dieser müsste für C51–C53 eine gleiche oder zumindest eine ähnliche Rh- und P-Kopplung aufweisen. Eine Kopplung wird jedoch nur beim terminalen C-Atom (C51) gefunden, während für C52 und C53 keine bzw. nur eine sehr kleine Kopplung messbar ist.^{xlii}

Wird der isolierte Produktkomplex für die Katalyse eingesetzt, lässt sich ein Umsatz von 30 % nach 16 Stunden bei einem Rhodium/Substrat Verhältnis von 1 : 50 beobachten. Im entsprechenden ^{31}P -NMR-Spektrum lässt sich, ähnlich wie in Abbildung 43 gezeigt, wieder der

^{xlii} Der Ligand DPEPHOS weist eine recht starke Dynamik auf. Hier wäre die Zuordnung der einzelnen Atome noch offen.

violett gekennzeichnete Komplex als Hauptspezies neben dem Produktkomplex (blau) nachweisen, Abbildung A 161. Es handelt sich beim $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\sigma\text{-Allyl})(\text{Benzoat})\text{Cl}]$ also *nicht* um einen typischerweise inhibierenden Produktkomplex, sondern wohl eher um ein Intermediat, welches sich jedoch aus dem Produkt bildet.

In Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis *Breit* wurde auf Basis des σ -Allyl-Komplexes über DFT-Rechnungen gezeigt, dass dieser energetisch günstiger als der π -Allyl-Komplex ist. Der Übergangszustand liegt jedoch energetisch nicht sehr hoch, sprich beide Komplexe könnten im Gleichgewicht stehen. Weiterhin wurde gezeigt, dass die reduktive Eliminierung mit dem σ -Allyl-Komplex jedoch mehr Energie benötigt, als mit dem π -Allyl-Komplex, Abbildung 46. Möglicherweise findet also zunächst eine π/σ -Isomerisierung statt, gefolgt von der reduktiven Eliminierung, wodurch der Allylester (**B**) freigesetzt wird.

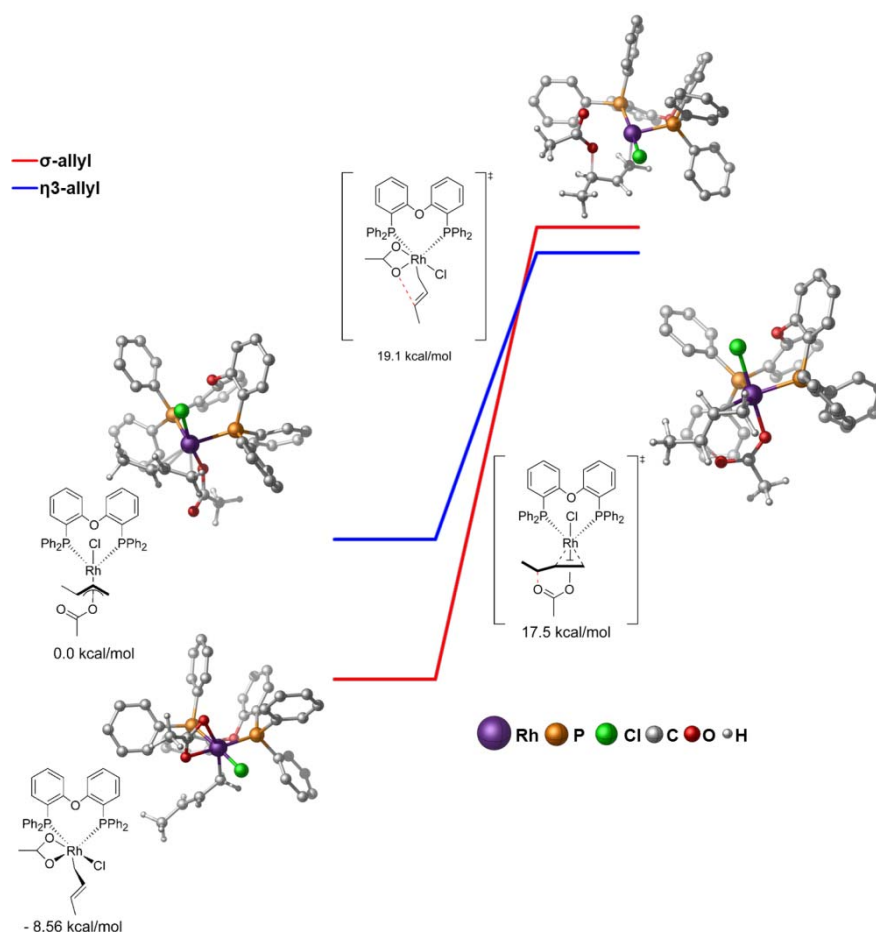


Abbildung 46. DFT-Berechnungen der Energiedifferenz der Übergangszustände ausgehend vom σ -Allyl-Komplex sowie dem π -Allyl-Komplex.^[84]

Die Addition von Benzoesäure an 1-Octin durch das Gemisch aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ und DPEPHOS in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ wird durch ^1H -NMR-spektroskopische Messungen bei 70 °C verfolgt. Mit den aus den ^1H -NMR-Spektren ermittelten absoluten Integralen werden die Konzentrationen der Produkte (**B**) und (**M**) zu einer bestimmten Zeit ermittelt und gegen diese aufgetragen, Abbildung 47.

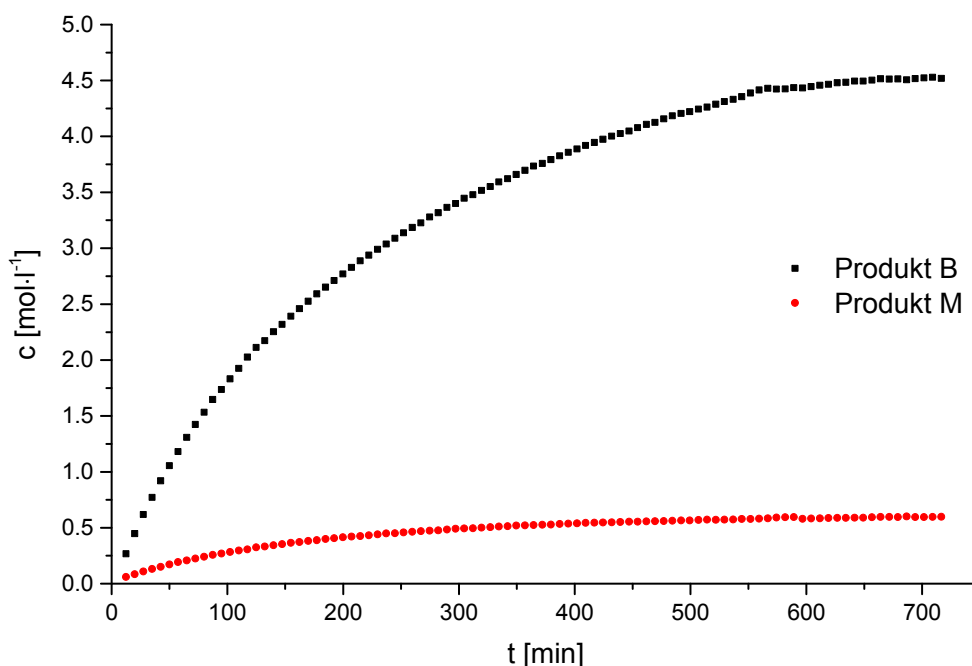


Abbildung 47. Auftragung der aus den ^1H -NMR-Spektren ermittelten Konzentrationen von (**B**) und (**M**) bei 70 °C in Abhängigkeit von der Zeit. $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (0.008 mmol), DPEPHOS, Benzoesäure sowie 1-Octin sind im Verhältnis 1 : 2 : 50 : 100 in 0.6 ml $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{-}d_4$ gelöst.

Da die Geschwindigkeit der jeweiligen Produktbildung (**B**) und (**M**) als Anstieg im Konzentrations-Zeit-Diagramm kontinuierlich sinkt, handelt es sich *nicht* um eine Reaktion 0. Ordnung. Die graphische Prüfung der Daten als Reaktion 1. Ordnung durch die Auftragung von $\ln[\text{B}]$ gegen die Zeit (t), Abbildung A 162, belegen auch diese nicht.

Durch die Auftragung von $c_{\text{(B)}}$ gegen $c_{\text{(M)}}$ lässt sich dagegen bis etwa 85 % Umsatz aus dem linearen Anstieg ableiten, dass zu jedem Zeitpunkt das Verhältnis der Konzentration von (**B**) und (**M**) gleich ist und damit die Produkte sehr wahrscheinlich parallel gebildet werden, Abbildung A 163 (Wegscheider-Prinzip).

Um zu untersuchen, welche Rhodiumkomplexe während der Reaktion vorliegen, wird das *in situ* Reaktionsgemisch über 16 Stunden bei 70 °C ebenfalls ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt, Abbildung A 164.^{xliii} Hierfür wird in einem Intervall von 7.5 min jeweils ein Spektrum aufgenommen und anschließend die absoluten Integrale der detektierbaren Komplexe, welche blau, violett, gelb und grün markiert sind, zueinander ins Verhältnis gesetzt und gegen die Zeit aufgetragen, Abbildung 48.

^{xliii} Es wird davon ausgegangen, dass alle für die Katalyse wesentlichen Komplexe noch den Bisphosphanliganden enthalten.

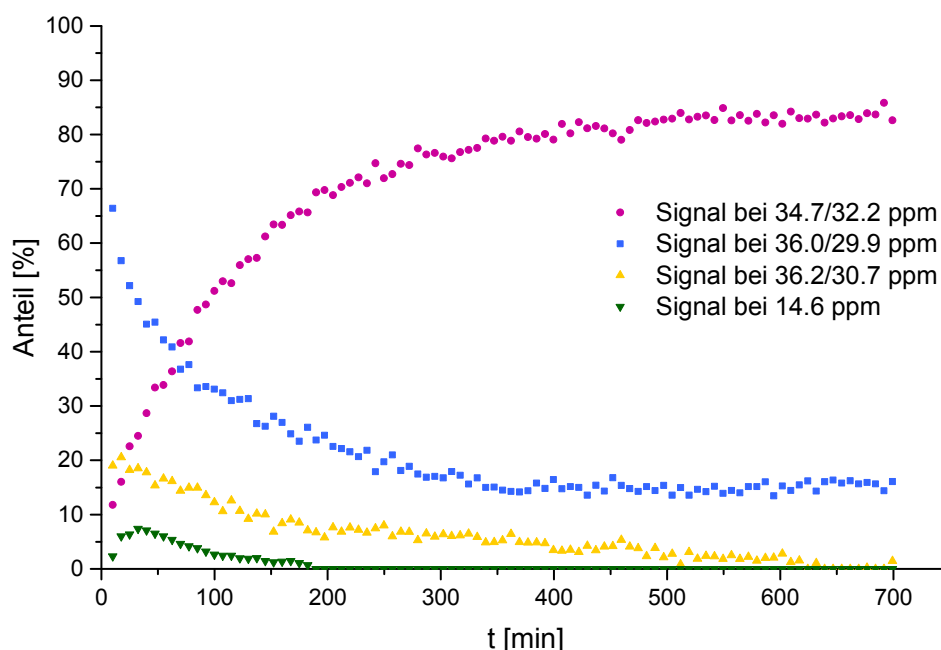


Abbildung 48. Auftragung der aus dem jeweiligen ^{31}P -NMR-Spektrum ermittelten Anteile der Rhodiumkomplexe, die während der Addition von Benzoesäure am 1-Octin ausgehend von $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (0.008 mmol), DPEPHOS, Benzoesäure sowie 1-Octin im Verhältnis 1 : 2 : 50 : 100 in 0.6 ml $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{-}d_4$ bei 70 °C nachweisbar sind, als Funktion der Zeit.

Offensichtlich bildet sich zunächst sehr schnell, innerhalb von 10 min bei 70 °C, der σ -Allyl-Komplex $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\sigma\text{-Allyl})(\text{Benzoat})\text{Cl}]$ (blau). Dies bestätigt auch die Beobachtungen der Untersuchungen bei Raumtemperatur, Abbildung 42. Im Verlauf der Reaktion wird dieser Komplex abgebaut, ähnlich wie die gelb und grün gekennzeichneten Spezies, während bei der letzteren deutlich der Durchlauf eines Maximums beobachtet werden kann. Diese beiden Signalsätze können jedoch bisher nicht zugeordnet werden. Die Intensität des violett markierten Komplexes nimmt im Verlauf der Reaktion zu. Insgesamt zeigt das Bild eine typische Folgereaktion, bei der die violett markierte Spezies als Endkomplex vorliegt. Da die Bildung von **(B)** und **(M)** während der Reaktion nicht schneller, sondern langsamer wird, kann nicht davon ausgegangen werden, dass es sich bei diesem Komplex um die aktive Spezies handelt. Für den σ -Allyl-Komplex (blau) konnte bereits gezeigt werden, dass er nur eine geringe Aktivität besitzt. Denkbar wäre, dass es sich bei der gelb markierten Spezies um den aktiven Komplex handelt, möglicherweise der berechnete und plausible π -Allyl-Komplex, Abbildung 46. Auch die zeitliche Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von **(B)** und **(M)** korreliert mit der Abnahme der gelb markierten Spezies, Abbildung A 165. Um dies zu prüfen, wurde der kumulative Differenzenquotient $\Delta(c_B+c_M)$ gegen den prozentualen Anteil von dem gelb gekennzeichneten Signalsatz aufgetragen, Abbildung 49. Die gefundene lineare Abhängigkeit bestätigt diese Annahme.

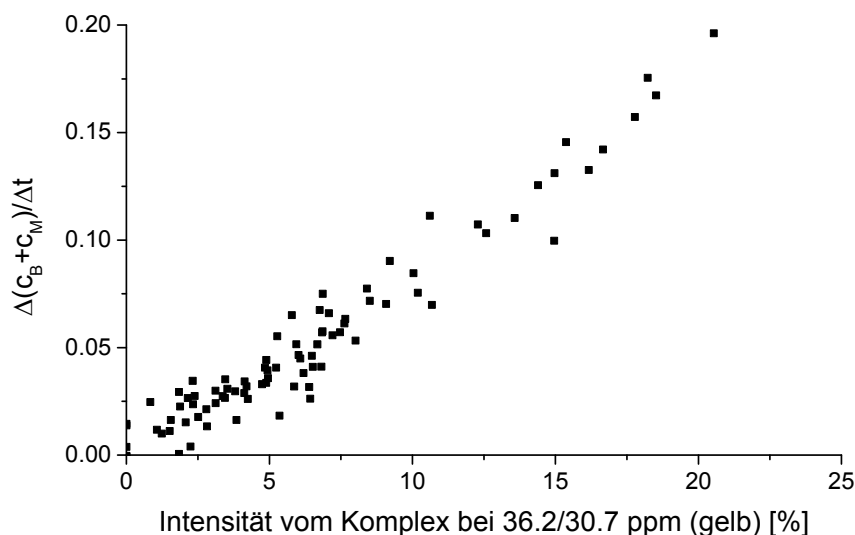


Abbildung 49. Auftragung des kumulativen Differenzenquotienten $\Delta(c_B + c_M)$ gegen den prozentualen Anteil des Signalsatzes bei 36.2/30.7 ppm (gelb).

Auch die in der Arbeitsgruppe *Breit* durchgeführten IR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass die Produktbildung langsamer als eine Reaktion 0. Ordnung ist und die Bildungsgeschwindigkeit von (**B**) mit der Zeit abnimmt. In der Arbeitsgruppe *Plattner* in Freiburg wurde die propargyliche CH-Aktivierung mit einem geladenen Alkin⁺ (1-Trimethylamino-8-octinyl-chlorid) mittels ESI-MS Analysen des Reaktionsgemisches untersucht. Dabei konnten das Fragment [Rh(DPEPHOS)Cl], ein [Rh(DPEPHOS)(Alkin⁺)Cl] und auch ein monomerer Komplex, der beide Substrate, Benzoesäure und Alkin⁺ enthält, nachgewiesen werden. Ob es sich bei letzterem um den beschriebenen Produktkomplex handelt, ist noch nicht eindeutig geklärt. Es ist jedoch möglich die Moleküle dieser Masse zu separieren und durch stoß-induzierten Zerfall (CID) das Reaktionsprodukt (**B**), aber auch das geladene Alkin⁺ nachzuweisen, was bedeutet, dass dieses noch nicht umgesetzt war. Dies widerspricht nicht unseren, mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen gefundenen Ergebnissen. Es ist möglich, dass die verschiedenen im ³¹P-NMR-Spektrum nachweisbaren Spezies zum Teil oder auch alle die gleiche Masse haben, da es sich um eine atomökonomische Reaktion handelt. Sowohl Substrat- als auch Produktkomplexe haben konsequenterweise die gleiche Masse. Weiterhin wurden in den MS-Analysen weder Benzoatkomplexe, noch Hydridspezies gefunden.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse und mittels der im Arbeitskreis *Breit* durchgeführten DFT-Rechnungen, kann ein aktualisierter Mechanismus für die propargyliche CH-Aktivierung erstellt werden, welcher sich vor allem in der Reihenfolge der Koordination der Substrate von der ursprünglich vorgeschlagenen Version unterscheidet. Statt einer oxidativen Addition der Carbonsäure, koordiniert zuerst das Alkin. Weiterhin entsteht ein σ -Allyl-Komplex, der vermutlich mit einem π -Allyl-Komplex im Gleichgewicht steht, Abbildung 50.

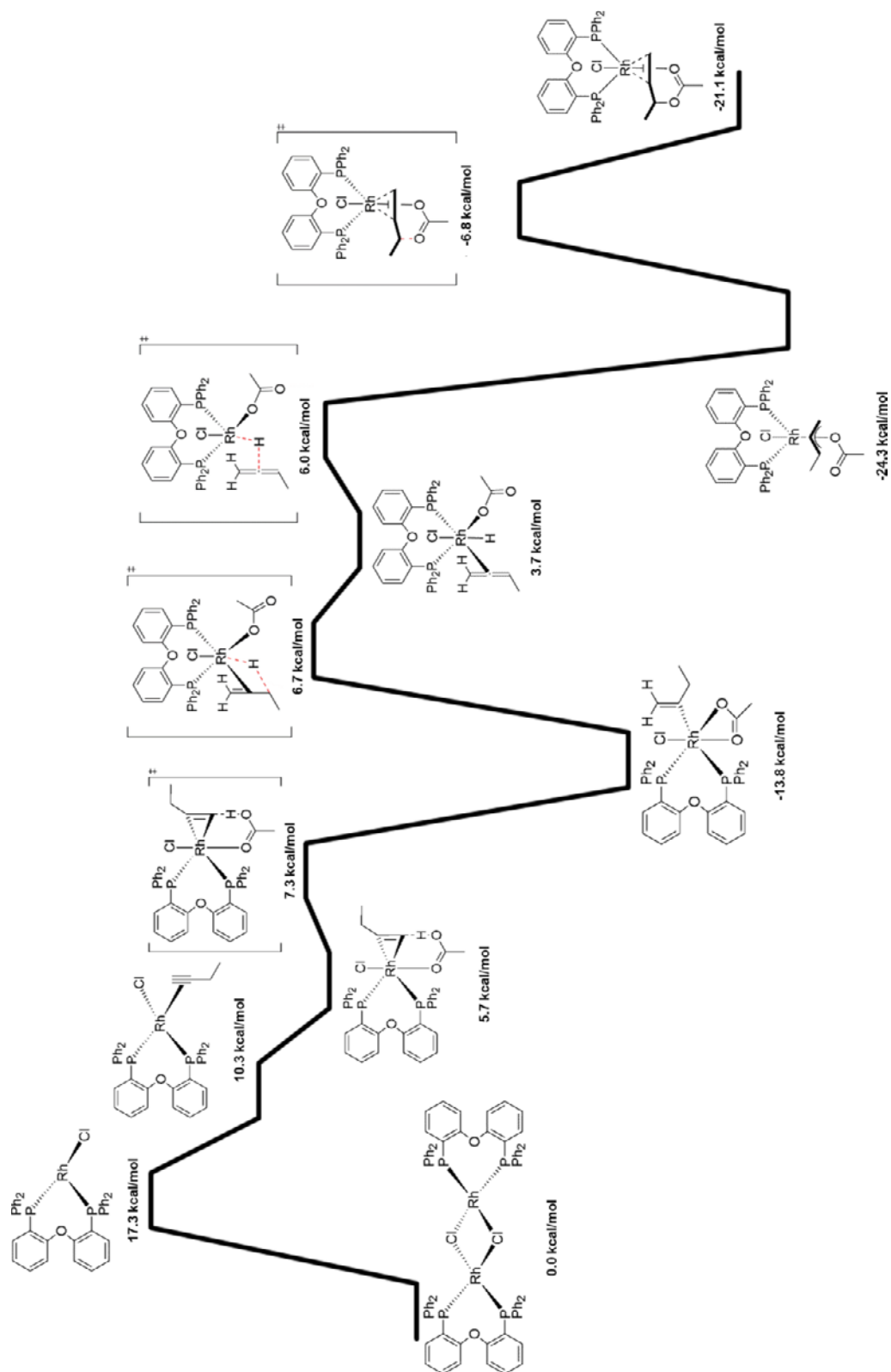


Abbildung 50. Berechneter Katalysezyklus der Rhodiumkomplex katalysierten propargylischen CH-Aktivierung. Bei allen Energiewerten handelt es sich um die Summe der elektronischen Energie und der Nullpunktkorrektur (PCM-M06/def2-SVP//BP86/def2-SVP) bezogen auf die Summe der Energien von $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ und der Substrate.

4.4 Zusammenfassung

Die systematischen Untersuchungen zur Hydro-oxycarbonylierung haben ergeben, dass sich als Ergebnis der *in situ* Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ mit DPPMP nicht der ursprünglich vermutete Neutralkomplex $[\text{Rh}(\text{DPPMP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ bildet, sondern das Komplexgemisch $[\text{Rh}(\text{DPPMP})][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$. Weiterhin zeigen die Ergebnisse, dass Chlor im Ausgangskomplex $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ eine desaktivierende Wirkung hat, weshalb dieser durch die chloridfreie Rhodiumvorstufe $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$ ersetzt wurde.

Mit der Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$ mit DPPMP in Gegenwart des Substrates Benzoesäure bildet sich aus dem Ergebnis der *in situ* Umsetzung offenbar ein Gemisch aus zwei Komplexen $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2][\text{H}(\text{Benzoat})_2]/[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Benzoat})]_2$ als aktiver „Katalysator“, wobei der Neutralkomplex $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Benzoat})]_2$ für eine beschleunigende Wirkung notwendig scheint. Bei der bekannten Aktivitätserhöhung durch die Zugabe von Basen werden aus den kationischen Präkatalysatoren $[\text{Rh}(\text{DPPMP})(\text{Diolen})]\text{BF}_4$ offenbar ähnliche Systeme gebildet.

Mit dem neuen Katalysatorgemisch $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2][\text{H}(\text{Benzoat})_2]/[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Benzoat})]_2$ lässt sich die Reaktionszeit von ursprünglich 16–24 Stunden auf 1–4 Stunden reduzieren, während die Ausbeuten und auch die Selektivitäten hoch bleiben. Darüber hinaus besteht nun die Möglichkeit das Substrat/Katalysator-Verhältnis zu erhöhen. Schließlich können, durch die höhere Aktivität, bisher nicht eingesetzte Substrate verwendet werden, beispielsweise lassen sich nun auch Arylbromide umsetzen, was mit dem ursprünglichen System nicht möglich war. Aufgrund der guten Koordinationsfähigkeit von COD kann dieser Ligand im *in situ* Gemisch ebenfalls eine desaktivierende Wirkung haben. Durch den Einsatz des COE-Komplexes $[\text{Rh}(\text{COE})_2(\text{acac})]$ wird eine weitere Steigerung der Aktivität erzielt.

Die Untersuchungen der propargylischen CH-Aktivierung, katalysiert durch das *in situ* Gemisch aus der Rhodium-Vorstufe $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (1) und dem bidentaten Liganden DPEPHOS, führt hauptsächlich zu dem erwarteten neutralen μ_2 -chloro-verbrückten Zweikernkomplex $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\mu_2\text{-Cl})]_2$. Weiterführende mechanistische Untersuchungen zeigen jedoch, dass der ursprünglich formulierte Mechanismus vor allem hinsichtlich der Reihenfolge der Koordination der Substrate nicht zutreffend ist.

Alle experimentellen und theoretischen Ergebnisse weisen auf eine Koordination des 1-Octins hin, während eine zunächst angenommene Insertion der Benzoesäure nicht nachweisbar ist. Weiterhin konnte ein während der Reaktion auftretender σ -Allyl-Komplex $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\sigma\text{-Allyl})(\text{Benzoat})\text{Cl}]$ isoliert und ausführlich durch Röntgenkristallstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Dieser isomerisiert offenbar leicht zu einem π -Allyl-Komplex, der weiter zum Produktkomplex reagieren kann und nach entsprechenden DFT-Rechnungen möglicherweise als „resting state“ zu betrachten ist.

5 Zusammenfassung

Neutralkomplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-X})]_2$ werden häufig für die Katalyse eingesetzt und praktisch ausschließlich *in situ* durch Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{Olefin})_2(\mu_2\text{-X})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}, \text{OMe}$ usw.) mit dem gewünschten Bisphosphanliganden generiert.

Abhängig vom Bisphosphanligand, dem Lösungsmittel, der Temperatur und der Rhodiumvorstufe ($[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**1**), $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**2**), $[\text{Rh}(\text{COE})_2(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**3**), $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-OH})]_2$ (**4**)) entstehen neben der erwarteten Spezies $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-X})]_2$ unerwartete Komplexe wie $[(\text{Diolefin})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{Bisphosphan})]$, $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diolefin})]^+$, $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})_2]^+$ und $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diolefin})\text{Cl}]$.

Systematische Untersuchungen des *in situ* durchgeführten Ligandenaustauschprozesses, die Charakterisierung von Nebenreaktionen und die Ermittlung von Reaktionszeiten für einen vollständigen Umsatz zeigen, dass die Bildung von neutralen, μ_2 -chloro-verbrückten, dinuklearen Rhodiumkomplexen häufig nicht so trivial ist, wie allgemein angenommen. Damit ist die *in situ* Methode zur Herstellung von Präkatalysatoren des Typs $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-X})]_2$ *nicht* als generelles Verfahren geeignet.

Obwohl sich die umfangreichen experimentellen Befunde schlecht verallgemeinern lassen, kann man folgende Trends erkennen:

- (i) Verläuft der Austausch des Diolefins der Rhodium-Vorstufe stufenweise, so ist der Austausch des ersten Diolefins schneller, als der des zweiten.
- (ii) Beide Schritte des stufenweise ablaufenden Ligandenaustausches sind irreversibel.
- (iii) Es existiert ein bisher noch nicht beschriebenes Gleichgewicht zwischen dem Intermediat $[(\text{Diolefin})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{Bisphosphan})]$ auf der einen Seite und der Rhodiumvorstufe sowie dem Zielprodukt auf der anderen Seite.
- (iv) Vor allem mit der NBD-Vorstufe (**2**) lassen sich häufig monomere fünffach koordinierte Komplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diolefin})\text{Cl}]$ beobachten, die prinzipiell mit dem eigentlichen Zielkomplex im Gleichgewicht stehen.
- (v) In MeOH führt der Ligandenaustausch überraschenderweise zum kationischen Komplex des Typs $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diolefin})]^+$.

Basierend auf diesen Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass die Bedingungen, unter denen die Katalyse durchgeführt wird besonderer Beachtung bedarf, da man sich ansonsten bei der *in situ* Technik zur Präkatalysatorherstellung nicht sicher sein kann, ob mehrere Spezies vorliegen, oder im schlechtesten Fall der erwartete dimere neutrale Komplex gar nicht gebildet wird.

Da das Ergebnis apriori nicht feststeht, sollte der Präkatalysatorherstellung wesentlich mehr Aufmerksamkeit geschenkt werden, als bisher üblich, da das Ergebnis der Katalyse wesentlich durch den Präkatalysator bestimmt wird. Entstehen mehrere Spezies bei der *in situ* Katalysatorgenerierung, kann dies zu Lasten der Aktivität sowie die Selektivität erfolgen, da davon auszugehen ist, dass nicht alle Spezies in gleicher Weise katalytisch aktiv sind und dass verschiedene Rhodiumkomplexe zum gleichen Reaktionsprodukt führen, beziehungsweise demselben Reaktionsmechanismus folgen. Das teure Übergangsmetall wird also nicht effektiv und nachhaltig genutzt.

Der Einfluss der *in situ* generierten Katalysatorvorstufen auf das Ergebnis der Katalyse wurde am Beispiel der Addition von Carbonsäure an Alkine gezeigt und darüber hinaus vertiefende mechanistische Untersuchungen durchgeführt, sowohl zur Hydro-oxycarbonylierung, als auch zur propargylischen CH-Aktivierung.

Die Hydro-oxycarbonylierung mit DPPMP als Ligand wurde hinsichtlich der entstehenden Komplextypen näher untersucht. Der *in situ* eingesetzte Präkatalysator ist nicht der erwartete neutrale μ_2 -chloro-verbrückte Zweikernkomplex, sondern $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$. Diese, sowie neue Spezies, ohne koordiniertes Chlorid werden dargestellt und NMR-spektroskopisch sowie mittels Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert. Der Einsatz der verschiedenen Komplexe für die intermolekulare Addition von Carbonsäuren mit terminalen Alkinen zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit einem Komplexgemisch aus $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2][\text{H}(\text{Benzoat})_2]/[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Benzoat})]_2$ erheblich gesteigert werden kann.

Mit dem bidentaten Liganden DPEPHOS führt der *in situ* Ligandenaustausch hauptsächlich zu dem erwarteten neutralen μ_2 -chloro-verbrückten Zweikernkomplex $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\mu_2\text{-Cl})]_2$. Systematische Untersuchungen belegen jedoch, dass die Koordination der Substrate anders als bisher beschrieben verläuft. Mit der Isolierung und Charakterisierung (NMR-Spektroskopie sowie Röntgenkristallstrukturanalyse) des σ -Allyl-Komplexes $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\sigma\text{-Allyl})(\text{Benzoat})\text{Cl}]$, der offenbar mit einem π -Allyl-Komplex im Gleichgewicht steht, gelang es erstmals eine Spezies aus diesem Katalysezyklus zu beschreiben.

6 Anhang

6.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die beschriebenen Komplexe sind sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser. Aus diesem Grund werden alle Reaktionen unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser mittels Schlenktechnik durchgeführt^[109] oder in einer Glove-Box gearbeitet. Als Schutzgas wird Argon verwendet.

Vor der Verwendung wird das Schlenkgefäß drei Mal im Vakuum ausgeheizt. Die Lösungsmittel THF, Et₂O, Benzol, Toluol und *n*-Hexan werden über Natrium, MeOH wird über Magnesium, CH₂Cl₂ über P₄O₁₀ und C₂H₄Cl₂ über CaH₂ getrocknet. Die Lösungen werden unter Rückfluss gekocht und vor Gebrauch frisch destilliert. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel THF-*d*₈, CH₂Cl₂-*d*₂, C₂H₄Cl₂-*d*₄, Benzol-*d*₆, Toluol-*d*₈, MeOH-*d*₄, EtOH-*d*₆, ⁱPrOH-*d*₈ und Aceton-*d*₆ werden über CaH₂ getrocknet und nach dem Destillieren fünf Mal unter Argon ausgefroren.

6.2 Analysenmethoden

6.2.1 NMR-Spektroskopie

Die Proben werden, wenn nicht anders angegeben, mit Spektrometern des Typs AV-300 oder AV-400 bei einer Magnetfeldstärke von 9.4 T und 279–298 K vermessen.

Zur Kalibrierung der ¹H-NMR-Signale werden die verwendeten deuterierten Lösungsmittel als interner Standard verwendet, für die Kalibrierung der ³¹P-NMR-Signale wird 85 %ige H₃PO₄ als externer Standard genutzt. Die ¹⁰³Rh-NMR-Verschiebung wird über ³¹P, ¹⁰³Rh-HMQC-Messungen unter konstanter Protonenkopplung bestimmt.

Die Auswertung und graphische Aufarbeitung der Daten erfolgt mit der Software *Bruker NMR-TopSpin 1.3*.

6.2.2 Röntgenkristallstrukturanalyse

Einkristalle werden zuvor unter Stickstoff in inertem Öl gelagert und mit Hilfe eines kalten N₂-Gasstroms auf das Diffraktometer transferiert. Die Röntgenkristallstrukturanalysen werden bei tiefen Temperaturen (–150 K) auf einem STOE-IPDS II [$\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$] ([Rh(DPPP)(COD)Cl], [Rh(DPPB)(NBD)Cl], [(COD)Rh(μ_2 -Cl)₂Rh(BINAP)], [Rh(SEGPHOS)(COD)]BF₄, [Rh(DM-SEGPHOS)(μ_2 -Cl)]₂, [Rh(DⁱPPF)(μ_2 -Cl)]₂ und

[Rh(DPPE)₂]Cl) oder einem Bruker Kappa APEX II Duo [$\lambda(\text{Mo-K}_\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$] ([Rh(DIPAMP)₂][Rh(COD)Cl₂], [Rh(DPPP)(μ_2 -Cl)]₂ [Rh(DPPP)(NBD)Cl], [Rh(BICP)(COD)]BF₄, [Rh(XANTPHOS)(NBD)Cl], [Rh(XANTPHOS)(μ_2 -Cl)]₂, [Rh(DPEPHOS)(NBD)]BF₄, DPPMP·HCl, DPPMP, [Rh(DPPMP)₂][Rh(COD)Cl₂], [Rh(DPPMP)₂Cl₂][H(Benzoat)₂], [Rh(DPPMP)(COD)]BF₄, [Rh(DPPMP)(NBD)]BF₄, [Rh(DPPMP)₂H(BF₄)]BF₄, [Rh(COD)(μ_2 -Benzoat)]₂ und [Rh(DPEPHOS)(σ -Allyl)(Benzoat)Cl]) beziehungsweise [$\lambda(\text{Cu-K}_\alpha) = 1.54178 \text{ \AA}$] ([Rh(SEGPHOS)(μ_2 -Cl)]₂ und [Rh(DPPMP)₂][H(Benzoat)₂]) angefertigt.

Die Strukturen werden mit den direkten Methoden gelöst (SHELXS-97) und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (SHELXL-97).^[110] Zur Darstellung der Strukturen wird XP (Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc.) mit dem Beobachtungskriterium $I > 2\sigma(I)$ verwendet. Nicht-Wasserstoffatome werden, mit Ausnahme fehlgeordneter Lösungsmittel- und zweier fehlgeordneter Kohlenstoffatome im [Rh(DPEPHOS)(σ -Allyl)(Benzoat)Cl], mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Wasserstoffatome werden, mit Ausnahme der Protonen in der Benzoesäure oder den Dibenzoaten sowie dem Hydrid in [Rh(DPPMP)₂H(BF₄)]BF₄, welche direkt aus der vorhandenen Elektronendichte bestimmt wird, in die theoretischen Positionen plaziert und mit dem Reitermodell verfeinert. Anteile von stark fehlgeordneten Lösungsmitteln werden aus den Beugungsdaten von [Rh(XANTPHOS)(μ_2 -Cl)]₂, [Rh(DPPMP)₂][H(Benzoat)₂] und [Rh(DPEPHOS)(σ -Allyl)(Benzoat)Cl] mittels PLATON/SQUEEZE entfernt.^[111]

6.2.3 Massenspektrometrie

Die Massenspektren werden an einem Time-of-Flight LC/MS 6210 von Agilent Technologies aufgenommen. Die Ionisation erfolgt durch Ionenspray-Ionisation (ESI). Der Lösung wird Acetonitril zugesetzt.

6.2.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen werden an einem C/H/N/S Analysator 932 (Leco) durchgeführt. Die Bestimmung von Cl erfolgt durch potentiometrische Titration mittels der Titrierstation TIM 580. Phosphor wird photochemisch mit einem UV-Vis-Spektrometer Lambda 2 (Perkin Elmer) bestimmt.

6.3 Übersicht der ^{31}P -NMR-Daten der untersuchten Komplexe

Die ermittelten ^{31}P -NMR-Daten der beschriebenen Komplexe sind in Tabelle A 1 zusammengefasst. Auffällig ist, dass Signale der zweikernigen Neutralkomplexe $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ stärker tieffeldverschoben sind als die entsprechenden monomeren kationischen sowie fünffach koordinierten Komplexe. Die typische Kopplungskonstante $J_{\text{P-Rh}}$ solcher neutralen Rhodium(I)-Zweikernkomplexe liegt in einem Bereich zwischen 184 und 206 Hz. Auch für die Intermediate des Typs $[(\text{Diolefin})\text{Rh}(\mu_2\text{-X})_2\text{Rh}(\text{Bisphosphan})]$ werden ähnliche chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten gefunden.

Die Daten der fünffach koordinierten Komplexe $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diolefin})\text{Cl}]$ sind ähnlich denen der entsprechenden kationischen Spezies $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diolefin})]^+$.

Auffällig bei der Betrachtung der ^{31}P -NMR-Daten der fünffach koordinierten Komplexe $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diolefin})\text{Cl}]$ ist, dass die Signale nicht so weit tieffeldverschoben sind, wie die der entsprechenden zweikernigen Neutralkomplexe $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})_2]$. Die Signale sind im Bereich der korrespondierenden kationischen Komplexe $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\text{Diolefin})]^+$ zu finden, lediglich die Kopplungskonstante der neutralen, einkernigen Komplexe ist etwas kleiner als die der kationischen Analoga.

Tabelle A 1. ^{31}P -NMR-Daten der in der Arbeit diskutierten Komplexe.

Ligand (PP)	Komplextyp	Solvens	^{31}P -NMR-Daten (ppm)	Ref.
DPPE	$[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$	THF- d_8	$\delta = 72.9$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 198.3$ Hz)	[38]
	$[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-OH})_2]$	C_6H_6 - d_6	$\delta = 74.4$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 190$ Hz)	
	$[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{PP})]$	THF- d_8	$\delta = 76.9$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 200.9$ Hz)	
	$[\text{Rh}(\text{PP})_2]^+$	CH_2Cl_2 - d_2	$\delta = 57.9$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 133.5$ Hz)	
DIPAMP	$[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$	THF- d_8	$\delta = 74.3$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 199.6$ Hz)	[106a]
	$[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{PP})]$	THF- d_8	$\delta = 79.0$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 202.2$ Hz)	
	$[\text{Rh}(\text{PP})_2]^+$	CH_2Cl_2 - d_2	$\delta = 54.9$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 137.4$ Hz)	
	$[\text{Rh}(\text{PP})(\text{COD})]^+$	MeOH - d_4	$\delta = 50.9$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 150.8$ Hz)	
Me-DUPHOS	$[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$	THF- d_8	$\delta = 96.5$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 199.1$ Hz)	[58]
	$[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{PP})]$	THF- d_8	$\delta = 98.4$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 199.6$ Hz)	
	$[\text{Rh}(\text{PP})_2]^+$	THF- d_8	$\delta = 76.6$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 130.9$ Hz)	
	$[\text{Rh}_3(\text{PP})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]^+$	Aceton- d_6	$\delta = 96.8$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 203.1$ Hz)	

Tabelle A 1. Fortführung.

Ligand (PP)	Komplextyp	Solvent	^{31}P -NMR-Daten (ppm)	Ref.
DPPP	$[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$	THF- d_8	$\delta = 31.9$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 184.0$ Hz)	
	$[\text{Rh}(\text{PP})(\text{COD})\text{Cl}]$	THF- d_8	$\delta = 13.0$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 116.6$ Hz)	
	$[\text{Rh}(\text{PP})(\text{NBD})\text{Cl}]$	THF- d_8	$\delta = 18.7$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 128.3$ Hz)	
	$[\text{Rh}(\text{PP})_2]^+$	Aceton- d_6	$\delta = 6.4$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 132$ Hz)	[43]
	$[\text{Rh}(\text{PP})(\text{COD})]^+$	CH_2Cl_2 - d_2	$\delta = 8.2$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 142$ Hz)	[112]
	$[\text{Rh}(\text{PP})(\text{NBD})]^+$	Aceton- d_6	$\delta = 14.2$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 148$ Hz)	[43]
DPPB	$[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$	THF- d_8	$\delta = 44.8$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 190.5$ Hz)	
	$[\text{Rh}(\text{DPPB})(\text{NBD})\text{Cl}]$	THF- d_8	$\delta = 28.2$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 132.2$ Hz)	
	$[\text{Rh}(\text{PP})(\text{NBD})]^+$	MeOH- d_4	$\delta = 26.8$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 152$ Hz)	[47]
DIOP	$[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$	THF- d_8	$\delta = 33.5$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 190.5$ Hz)	
	$[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{PP})]$	THF- d_8	$\delta = 36.3$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 194.8$ Hz)	
	$[\text{Rh}(\text{PP})(\text{COD})]^+$	MeOH- d_4	$\delta = 12.7$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 145$ Hz)	[48]
BINAP	$[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$	THF- d_8	$\delta = 49.1$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 194.8$ Hz)	
	$[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-OH})_2]$	THF- d_8	$\delta = 54.5$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 185.5$ Hz)	[49]
	$[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{PP})]$	THF- d_8	$\delta = 49.9$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 199.6$ Hz)	
	$[\text{Rh}(\text{PP})(\text{NBD})\text{Cl}]$	CH_2Cl_2 - d_2	$\delta = 25.0$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 141.2$ Hz)	
	$[\text{Rh}(\text{PP})(\text{COD})]^+$	MeOH- d_4	$\delta = 25.7$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 145.8$ Hz)	[55]
	$[\text{Rh}(\text{PP})(\text{NBD})]^+$	MeOH- d_4	$\delta = 26.2$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 156.5$ Hz)	[55]
	$[\text{Rh}_3(\text{PP})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]^+$	MeOH- d_4	$\delta = 47.2$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 199.6$ Hz)	[58]
SEGPPOS	$[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$	THF- d_8	$\delta = 46.4$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 195.7$ Hz)	
	$[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{PP})]$	THF- d_8	$\delta = 47.6$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 199.6$ Hz)	
	$[\text{Rh}(\text{PP})(\text{NBD})\text{Cl}]$	CH_2Cl_2 - d_2	$\delta = 23.3$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 141.2$ Hz)	
	$[\text{Rh}(\text{PP})_2]^+$	CH_2Cl_2 - d_2	$\delta = 20.7$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 141.4$ Hz)	
	$[\text{Rh}(\text{PP})(\text{COD})]^+$	MeOH- d_4	$\delta = 25.1$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 146.7$ Hz)	
	$[\text{Rh}(\text{PP})(\text{NBD})]^+$	MeOH- d_4	$\delta = 26.5$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 156.8$ Hz)	
DM- SEGPPOS	$[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$	THF- d_8	$\delta = 47.6$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 195.7$ Hz)	
	$[\text{Rh}(\text{PP})(\text{NBD})\text{Cl}]$	CH_2Cl_2 - d_2	$\delta = 23.6$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 146.4$ Hz)	
	$[\text{Rh}(\text{PP})(\text{NBD})]^+$	MeOH- d_4	$\delta = 25.5$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 156.8$ Hz)	

Tabelle A 1. Fortführung.

Ligand (PP)	Komplextyp	Solvent	³¹ P-NMR-Daten (ppm)	Ref.
DTBM-SEGPPOS	[Rh(PP)(μ ₂ -Cl)] ₂	THF- <i>d</i> ₈	δ = 50.7 (d, <i>J</i> _{P-Rh} = 194.4 Hz)	
	[Rh(PP)(COD)] ⁺	CH ₂ Cl ₂ - <i>d</i> ₂	δ = 27.2 (d, <i>J</i> _{P-Rh} = 146.4 Hz)	
	[Rh(PP)(NBD)] ⁺	CH ₂ Cl ₂ - <i>d</i> ₂	δ = 28.9 (d, <i>J</i> _{P-Rh} = 155.5 Hz)	
DIFLUOR-PHOS	[Rh(PP)(μ ₂ -Cl)] ₂	THF- <i>d</i> ₈	δ = 47.3 (d, <i>J</i> _{P-Rh} = 194.4 Hz)	
	[(COD)Rh(μ ₂ -Cl) ₂ Rh(PP)]	CH ₂ Cl ₂ - <i>d</i> ₂	δ = 48.3 (d, <i>J</i> _{P-Rh} = 196.8 Hz)	
	[Rh(PP) ₂] ⁺	CH ₂ Cl ₂ - <i>d</i> ₂	δ = 24.7 (d, <i>J</i> _{P-Rh} = 137.4 Hz)	
SYNPHOS	[Rh(PP)(μ ₂ -Cl)] ₂	CH ₂ Cl ₂ - <i>d</i> ₂	δ = 47.3 (d, <i>J</i> _{P-Rh} = 199.6 Hz)	
	[(COD)Rh(μ ₂ -Cl) ₂ Rh(PP)]	CH ₂ Cl ₂ - <i>d</i> ₂	δ = 47.8 (d, <i>J</i> _{P-Rh} = 199.6 Hz)	
	[Rh(PP) ₂] ⁺	CH ₂ Cl ₂ - <i>d</i> ₂	δ = 21.1 (d, <i>J</i> _{P-Rh} = 141.3 Hz)	
BICP	[Rh(PP)(μ ₂ -Cl)] ₂	THF- <i>d</i> ₈	δ = 46.9 (d, <i>J</i> _{P-Rh} = 186.3 Hz)	
	[Rh(PP)(COD)] ⁺	MeOH- <i>d</i> ₄	δ = 26.0 (d, <i>J</i> _{P-Rh} = 142.5 Hz)	
D'PPF	[Rh(PP)(μ ₂ -Cl)] ₂	THF- <i>d</i> ₈	δ = 63.1 (d, <i>J</i> _{P-Rh} = 205.2 Hz)	
XANTPHOS	[Rh(PP)(μ ₂ -Cl)] ₂	THF- <i>d</i> ₈	δ = 34.2 (d, <i>J</i> _{P-Rh} = 197.7 Hz)	
	[Rh(PP)(COD)Cl]	THF- <i>d</i> ₈	δ = 1.9 (d, <i>J</i> _{P-Rh} = 90.7 Hz)	
	[Rh(PP)(NBD)Cl]	THF- <i>d</i> ₈	δ = 11.5 (d, <i>J</i> _{P-Rh} = 128.3 Hz)	
	[Rh(PP)(NBD)] ⁺	Aceton- <i>d</i> ₆	δ = 9.7 (d, <i>J</i> _{P-Rh} = 142 Hz)	[65]
DPEPHOS	[Rh(PP)(μ ₂ -Cl)] ₂	C ₂ H ₄ Cl ₂ - <i>d</i> ₄	δ ≈ 38 (d, <i>J</i> _{P-Rh} ≈ 200 Hz)	
	[Rh(PP)(NBD)Cl]	THF- <i>d</i> ₈	δ = 11.9 (d, <i>J</i> _{P-Rh} = 118.8 Hz)	
	[Rh(PP)(NBD)] ⁺	MeOH- <i>d</i> ₄	δ = 17.1 (d, <i>J</i> _{P-Rh} = 159.4 Hz)	
D'PPF	[Rh(PP)(μ ₂ -Cl)] ₂	THF- <i>d</i> ₈	δ = 63.1 (d, <i>J</i> _{P-Rh} = 205.2 Hz)	
PPF-P ^t Bu ₂	[Rh(PP)(μ ₂ -Cl)] ₂	THF- <i>d</i> ₈	δ = 41.2 (dd, <i>J</i> _{P-Rh} = 199.1 Hz; <i>J</i> _{P-P} = 44.0 Hz) δ = 111.9 (dd, <i>J</i> _{P-Rh} = 206.0 Hz; <i>J</i> _{P-P} = 44.0 Hz)	
	[Rh(PP)(NBD)] ⁺	MeOH- <i>d</i> ₄	δ = 23.8 (dd, <i>J</i> _{P-Rh} = 155.5 Hz; <i>J</i> _{P-P} = 30.0 Hz) δ = 74.6 (dd, <i>J</i> _{P-Rh} = 150.7 Hz; <i>J</i> _{P-P} = 29.9 Hz)	[28]
	[Rh(PP)(COD)] ⁺	MeOH- <i>d</i> ₄	δ = 17.4 (dd, <i>J</i> _{P-Rh} = 146.3 Hz; <i>J</i> _{P-P} = 24.7 Hz) δ = 74.2 (dd, <i>J</i> _{P-Rh} = 139.9 Hz; <i>J</i> _{P-P} = 24.6 Hz)	
DPPMP	[Rh(PP) ₂] ⁺	CH ₂ Cl ₂ - <i>d</i> ₂	δ = 60.7 (d, <i>J</i> _{P-Rh} = 168.5 Hz)	

6.4 Synthese und Charakterisierung der Komplexe

[Rh(DPPE)(μ_2 -Cl)]₂

[Rh(COD)(μ_2 -Cl)]₂ (**1**) (185.6 mg, 0.376 mmol) wird in Toluol (5 ml) gelöst und das Gemisch anschließend auf 70 °C erwärmt. DPPE (300.0 mg, 0.753 mmol) wird ebenfalls in Toluol (5 ml) gelöst und tropfenweise über einen Zeitraum von zwei Stunden zur COD-Vorstufe (**1**) gegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch drei Stunden bei 125 °C gerührt. Durch Anlegen eines Vakuums wird das Lösungsmittel entfernt, der Feststoff getrocknet und aus einem THF/MeOH-Gemisch umkristallisiert.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈, 297 K): δ = 1.98 (dd, J = 19.21 Hz, J = 1.02 Hz, 8H), 7.13–7.26 (m, 24H), 7.87–7.93 (m, 16H) ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, THF-*d*₈, 297 K): δ = 72.9 (d, $J_{\text{P-Rh}}$ = 198.3 Hz) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₅₂H₄₈Cl₂P₄Rh₂: C 58.18, H 4.51; gefunden: C 58.23, H 4.56.

[(COD)Rh(μ_2 -Cl)]₂Rh(DPPE)]

[Rh(COD)(μ_2 -Cl)]₂ (**1**) (62.6 mg, 0.127 mmol) wird in THF (5 ml) gelöst. DPPE (50.6 mg, 0.127 mmol) wird ebenfalls in THF (5 ml) gelöst und anschließend tropfenweise über einen Zeitraum von 60 min zur COD-Vorstufe (**1**) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 60 min bei Raumtemperatur und anschließend weitere 30 min bei 70 °C gerührt. Beim Abkühlen der Reaktionslösung fallen orange Nadeln aus.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈, 297 K): δ = 1.67–1.76 (m, 4H), 2.16 (dd, J = 19.78 Hz, J = 1.51 Hz, 4H), 2.37–2.45 (m, 4H), 3.99 (bs, 4H), 7.35–7.38 (m, 12H), 7.93–8.00 (m, 8H) ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, THF-*d*₈, 297 K): δ = 76.9 (d, $J_{\text{P-Rh}}$ = 200.8 Hz) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₃₄H₃₆Cl₂P₂Rh₂: C 51.13, H 4.63; gefunden: C 52.57, H 5.12.

[Rh(DPPE)₂]/[Rh(COD)Cl₂]

[Rh(COD)(μ_2 -Cl)]₂ (**1**) (88.7 mg, 0.18 mmol) und DPPE (143.4 mg, 0.36 mmol) werden zusammen in THF (5 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird 60 min bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird isoliert, mit THF gewaschen und durch Anlegen von Vakuum getrocknet.

¹H-NMR (300 MHz, CH₂Cl₂-*d*₂, 295 K): δ = 1.57–1.66 (m, 4H), 2.11–2.18 (m, 8H), 2.33–2.40 (m, 4H), 4.11 (bs, 4H), 7.21–7.26 (m, 32H), 7.34–7.41 (m, 8H) ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, CH₂Cl₂-*d*₂, 295 K): δ = 57.9 (d, $J_{\text{P-Rh}}$ = 133.5 Hz) ppm.

[Rh(DPPE)₂]/[Rh(NBD)Cl₂]

[Rh(NBD)(μ_2 -Cl)]₂ (**2**) (18.4 mg, 0.040 mmol) und DPPE (31.9 mg, 0.080 mmol) werden zusammen in THF (5 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird isoliert, mit THF gewaschen und durch Anlegen von Vakuum getrocknet.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈, 297 K): δ = 1.09 (t, *J* = 1.59 Hz, 2H), 2.11–2.18 (m, 8H), 3.63 (br s, 2H), 3.66–3.70 (m, 4H), 7.21–7.26 (m, 32H), 7.33–7.42 (m, 8H) ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, CH₂Cl₂-*d*₂, 297 K): δ = 57.9 (d, *J*_{P-Rh} = 133.5 Hz) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₅₉H₅₆Cl₂P₄Rh₂: C 60.79, H 4.84, P 10.63; gefunden: C 60.80, H 4.76, P 10.61.

[Rh(DPPE)₂]Cl

[Rh(COD)(μ_2 -Cl)]₂ (**1**) (13.0 mg, 0.011 mmol) und DPPE (8.76 mg, 0.022 mmol) werden zusammen in CH₂Cl₂ (2 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Aus dem Rückstand, aufgenommen in *i*PrOH und überschichtet mit Et₂O, lassen sich für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle isolieren.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈, 297 K): δ = 2.12–2.17 (m, 8H), 7.22–7.24 (m, 32H), 7.34–7.40 (m, 8H) ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, CH₂Cl₂-*d*₂, 297 K): δ = 58.0 (d, *J*_{P-Rh} = 132.7 Hz) ppm.

MS (ESI-TOF): berechnet für M⁺ (C₅₂H₄₈P₄Rh): 899.1756; gefunden: 899.1771.

[Rh(DIPAMP)₂]/[Rh(COD)Cl₂]

[Rh(COD)(μ_2 -Cl)]₂ (**1**) (5.4 mg, 0.011 mmol) und DIPAMP (10.1 mg, 0.022 mmol) werden zusammen in Toluol (1 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird isoliert und mit Toluol gewaschen. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer CH₂Cl₂-Lösung, überschichtet mit Et₂O, erhalten werden.

¹H-NMR (300 MHz, CH₂Cl₂-*d*₂, 294 K): δ = 1.58–1.67 (m, 4H), 2.25–2.31 (m, 8H), 2.33–2.43 (m, 4H), 3.42 (s, 12H), 4.13 (bs, 4H), 5.64–5.71 (m, 4H), 6.36 (td, *J* = 11.2 Hz, *J* = 0.8 Hz, 4H), 6.62 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.14 (ddd, *J* = 7.3 Hz, *J* = 8.2 Hz, *J* = 1.6 Hz, 4H), 7.44 (t, *J* = 7.7 Hz, 8H), 7.55 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H), 7.98–8.04 (m, 4H) ppm.

³¹P-NMR (121.5 MHz, CH₂Cl₂-*d*₂, 294 K): δ = 54.9 (*J*_{P-Rh} = 137.4 Hz) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₆₄H₆₈Cl₂O₄P₄Rh₂: C 59.05, H 5.26, Cl 5.45, Rh 15.81; gefunden: C 59.50, H 5.14, Cl 5.44, Rh 15.41.

[Rh(Me-DUPHOS)(μ_2 -Cl)]₂

[Rh(COD)(μ_2 -Cl)]₂ (**1**) (35.5 mg, 0.072 mmol) wird in THF (5 ml) gelöst und die Lösung auf –78 °C gekühlt. Me-DUPHOS (44.1 mg, 0.144 mmol) wird ebenfalls in THF (5 ml) gelöst und tropfenweise über einen Zeitraum von zwei Stunden zur COD-Vorstufe (**1**) gegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch zwei Stunden gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Durch Anlegen eines Vakuums wird das Lösungsmittel entfernt, der Feststoff getrocknet. Der Rückstand kann aus THF, überschichtet mit Et₂O, umkristallisiert werden.

¹H NMR (400.1 MHz, THF-*d*₈, 297 K): δ = 0,83 (dd, J = 7.33 Hz, J = 13.94 Hz, 12H), 1.52 (dd, J = 6.97 Hz, J = 17.48 Hz, 12H), 1,65–1.89 (m, 8H), 2.05–2.20 (m, 8H), 2.34–2.47(m, 4H), 2.97–3.09 (m, 4H), 7.39–7.43 (m, 4H), 7.58–7.62 (m, 4H) ppm.

³¹P NMR (162.0 MHz, THF-*d*₈, 297 K): δ = 96.5 ($J_{\text{P-Rh}}$ = 199.6 Hz) ppm.

[Rh(Me-DUPHOS)₂]Cl

[Rh(COD)(μ_2 -Cl)]₂ (**1**) (5.9 mg, 0.012 mmol) und Me-DUPHOS (7.4 mg, 0.024 mmol) werden zusammen in 1 ml THF gelöst. Nachdem das Reaktionsgemisch 20 min gerührt wird, fällt ein gelber kristalliner Niederschlag aus. Dieser wird isoliert und mit *n*-Hexan gewaschen.

¹H-NMR (300 MHz, MeOH-*d*₄, 295 K): δ = 1.02 (q, J = 7.09 Hz, 12H), 1.33–1.41 (m, 12H), 1.82 (qd, J = 13.25 Hz, J = 5.81 Hz, 4H), 2.26 (qd, J = 13.22 Hz, J = 5.87 Hz, 4H), 2.44–2.62 (m, 8H), 2.91–3.03 (m, 4H), 3.04–3.13 (m, 4H), 7.73–7.76 (m, 4H), 7.99–8.04 (m, 4H) ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, MeOH-*d*₄, 295 K): δ = 76.2 (d, $J_{\text{P-Rh}}$ = 130.9 Hz) ppm.

[Rh(DPPP)(μ_2 -Cl)]₂

[Rh(COE)₂(μ_2 -Cl)]₂ (**3**) (25.8 mg, 0.036 mmol) und DPPP (29.7 mg, 0.072 mmol) werden zusammen in THF (5 ml) gelöst. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die rote Lösung bis zur Trockene unter Vakuum eingengt. Der Rückstand wird durch Lösen in THF und Überschichten der Lösung mit *n*-Hexan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 98 %.^{xliv}

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈, 295 K): δ = 1.65–1.78 (m, 4H), 2.15 (s, 8H), 7.05 (t, J = 7.20 Hz, 16H), 7.15 (t, J = 7.25 Hz, 8H), 7.64–7.70 (m, 16H) ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, THF-*d*₈, 296 K): δ = 31.9 (d, $J_{\text{P-Rh}}$ = 184.0 Hz) ppm.

¹⁰³Rh-NMR (16 MHz, THF-*d*₈, 297 K): δ = 14.8 ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₅₄H₅₂Cl₂P₄Rh₂: C 58.88.79, H 4.76; gefunden: C 58.95, H 4.967.

^{xliv} Die Ausbeute wird durch Integration der ³¹P-NMR-Signale des *in situ* Gemisches bestimmt.

[Rh(DPPP)(COD)Cl]

[Rh(COD)(μ_2 -Cl)]₂ (**1**) (17.3 mg, 0.035 mmol) und DPPP (28.9 mg, 0.070 mmol) werden in THF (3 ml) gelöst. Anschließend wird die Reaktionslösung zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch Übersichten der Lösung mit Et₂O bei 5 °C.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈, 296 K): δ = 1.25–1.37 (m, 2H), 1.97–2.07 (m, 4H), 2.30–2.39 (m, 4H), 2.55–2.63 (m, 4H), 3.60–6.65 (m, 4H), 7.19 (s, 6H), 7.33 (s, br, 6H), 7.56 (s, br, 4H), 7.87 (s, br, 4H) ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, THF-*d*₈, 297 K): δ = 13.0 (d, $J_{\text{P-Rh}}$ = 116.6 Hz) ppm.

¹⁰³Rh-NMR (16 MHz, THF-*d*₈, 297 K): δ = 118.0 ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₃₅H₃₈ClP₂Rh: C 63.79, H 5.81; gefunden: C 62.88, H 6.18.

[Rh(DPPP)(NBD)Cl]

[Rh(NBD)(μ_2 -Cl)]₂ (**2**) (34.1 mg, 0.074 mmol) und DPPP (61.0 mg, 0.148 mmol) werden zusammen in THF gelöst (5 ml). Die Reaktionslösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und das Gemisch anschließend mit *n*-Hexan überschichtet. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man nach ca. 24 h. Die Ausbeute beträgt 99 %.^{xliv}

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈, 297 K): δ = 1.17 (s, 2H), 1.65–1.75 (m, 2H), 2.78 (s, 4H), 3.31–3.33 (m, 4H), 3.62–3.66 (m, 2H), 7.26–7.34 (m, 12H), 7.52–7.58 (m, 8H) ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, THF-*d*₈, 297 K): δ = 18.7 (d, $J_{\text{P-Rh}}$ = 128.3 Hz) ppm.

[Rh(DPPB)(μ_2 -Cl)]₂

[Rh(COE)₂(μ_2 -Cl)]₂ (**3**) (14.5 mg, 0.020 mmol) und DPPB (17.1 mg, 0.040 mmol) werden zusammen in THF (3 ml) gelöst. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die rote Lösung bis zur Trockene unter Vakuum eingengt. Der Rückstand wird durch Lösen in THF und Übersichten der Lösung mit *n*-Hexan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 98 %.^{xliv}

³¹P-NMR (121 MHz, THF-*d*₈, 294 K): δ = 44.8 (d, $J_{\text{P-Rh}}$ = 190.5 Hz) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₅₆H₅₆Cl₂P₄Rh₂: C 59.54, H 5.00; gefunden: C 59.89, H 5.00.

[Rh(DPPB)(NBD)Cl]

[Rh(NBD)(μ_2 -Cl)]₂ (**2**) (12.9 mg, 0.028 mmol) und DPPB (23.9 mg, 0.056 mmol) werden zusammen in THF (2 ml) gelöst. Nachdem die orange Reaktionslösung drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird, erfolgt die Entfernung des Lösungsmittels durch Anlegen eines

Vakuums. Der erhaltene Feststoff wird in CH_2Cl_2 gelöst und durch Übersichten mit *n*-Hexan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 99 %.^{xliv}

^1H -NMR (300 MHz, THF-d_8): δ = 1.09 (s, 2H), 1.37–1.44 (m, 4H), 2.81 (s, 4H), 2.96–2.98 (m, 4H), 3.48–3.51 (m, 2H), 7.34–7.38 (m, 12H), 7.58–7.65 (m, 8H) ppm.

^{31}P -NMR (121 MHz, THF-d_8): δ = 28.8 (d, $J_{\text{P-Rh}}$ = 132.2 Hz) ppm.

[Rh(DIOP)($\mu_2\text{-Cl}$)]₂

$[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**1**) (53.2 mg, 0.108 mmol) wird in THF gelöst (5 ml) und die Lösung anschließend auf -20°C gekühlt. DIOP (107.5 mg, 0.216 mmol), ebenfalls gelöst in THF (5 ml) wird über einen Zeitraum von zwei Stunden tropfenweise zur COD-Vorstufe (**1**) gegeben. Im Anschluss wird die Reaktionslösung zwei weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird durch Anlegen eines Vakuums entfernt und der erhaltene Feststoff getrocknet. Durch Umkristallisieren aus $i\text{PrOH}$ erhält man rote Kristalle.

^1H -NMR (300.1 MHz, THF-d_8 , 294 K): δ = 1.14 (s, 12H), 2.20–2.27 (m, 4H), 2.65–2.71 (m, 4H), 3.81–3.84 (m, 4H), 7.04 (t, J = 7.4 Hz, 8H), 7.16 (t, J = 7.2 Hz, 4H), 7.25–7.40 (m, 20H), 7.97–8.03 (m, 8H) ppm.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, THF-d_8 , 294 K): δ = 33.5 ($J_{\text{P-Rh}}$ = 190.5 Hz) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{62}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{Rh}_2$: C 58.46, H 5.06; gefunden: C 58.59, H 5.14.

[Rh(BINAP)($\mu_2\text{-Cl}$)]₂

$[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**1**) (39.4 mg, 0.08 mmol) und BINAP (99.6 mg, 0.16 mmol) werden zusammen in THF (5 ml) gelöst. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die rote Lösung bis zur Trockene unter Vakuum eingengt. Der Rückstand wird durch Lösen in CH_2Cl_2 und Übersichten der Lösung mit *n*-Hexan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 98 %.^{xliv}

^1H -NMR (300 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-d}_2$, 296 K): δ = 6.61 (dd, J = 8.48 Hz, J = 0.95 Hz, 4H), 6.64 (t, J = 7.64 Hz, 8H), 6.73 (t, J = 7.16 Hz, 4H), 6.94–7.02 (m, 12H), 7.09 (t, J = 7.25 Hz, 4H), 7.24–7.31 (m, 8H), 7.42 (d, J = 8.70 Hz, 4H), 7.51 (t, J = 7.95, 4H), 7.76–7.82 (m, 8H), 7.87 (bs, 8H) ppm.

^{31}P -NMR (121 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-d}_2$, 295 K): δ = 49.9 (d, $J_{\text{P-Rh}}$ = 199.6 Hz) ppm.

[(COD)Rh($\mu_2\text{-Cl}$)₂Rh(BINAP)]

$[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**1**) (25.6 mg, 0.052 mmol) wird in THF (2 ml) gelöst. BINAP (32.3 mg, 0.052 mmol), ebenfalls in THF (5 ml) gelöst, wird tropfenweise zur COD-Vorstufe (**1**) gegeben. Die Reaktionslösung wird 60 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend

durch Anlegen eines Vakuums auf 2 ml eingeeengt. Die Lösung wird bei Raumtemperatur gelagert, bis für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle ausfallen.

¹H-NMR (300 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 294 K): δ = 1.68–1.83 (m, 4H), 2.41–2.59 (m, 4H), 3.88–3.96 (m, 2H), 4.11–4.18 (m, 2H), 6.64 (t, J = 8.7 Hz, 6H), 6.74 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 6.99 (ddd, J = 8.67 Hz, J = 6.79 Hz, J = 1.32 Hz, 2H), 7.28 (ddd, J = 8.29 Hz, J = 6.78 Hz, J = 1.13 Hz, 2H), 7.34 (t, J = 4.43 Hz, 2H), 7.38–7.41 (m, 7H), 7.49 (dd, J = 18.11 Hz, J = 8.21 Hz, 4H), 7.81 (bs, 4H), 7.95–8.02 (m, 4H) ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 295 K): δ = 49.9 (d, $J_{\text{P-Rh}}$ = 199.6 Hz) ppm.

[Rh(BINAP)(NBD)Cl]

[Rh(BINAP)(μ_2 -Cl)]₂ (12.2 mg, 0.008 mmol) wird in CH₂Cl₂ gelöst. Anschließend wird der Lösung NBD (15 μ l, 0.15 mmol) zugesetzt und 60 min gerührt.

¹H-NMR (300 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 294 K): δ = 1.24 (s, 2H), 3.71 (s, 4H), 3.78 (s, 2H), 6.42–6.52 (m, 8H), 6.86 (ddd, J = 8.49 Hz, J = 6.79 Hz, J = 1.30 Hz, 2H), 7.25 (ddd, J = 8.16 Hz, J = 6.85 Hz, J = 1.13 Hz, 2H), 7.37–7.49 (m, 10H), 7.56 (d, J = 8.07 Hz, 2H), 7.69–7.78 (m, 4H), 7.97–8.03 (m, 4H) ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 295 K): δ = 25.0 (d, $J_{\text{P-Rh}}$ = 140.9 Hz) ppm.

MS (ESI-TOF): berechnet für (M+H)⁺ (C₅₁H₄₀ClO₂P₂Rh): 885.1320; gefunden: 885.1310.

[Rh(SEGPHOS)(μ_2 -Cl)]₂

[Rh(COD)(μ_2 -Cl)]₂ (**1**) (25.0 mg, 0.051 mmol) und SEGPHOS (62.3 mg, 0.102 mmol) werden zusammen in CH₂Cl₂ gelöst (2 ml). Das Reaktionsgemisch wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit *n*-Hexan überschichtet. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete rote Nadeln erhält man innerhalb von 24 h.

¹H-NMR (300 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 297 K): δ = 5.54 (d, J = 1.47 Hz, 4H), 5.76 (d, J = 1.48 Hz, 4H), 6.30 (d, J = 8.13 Hz, 4H), 6.43 (dt, J = 8.30 Hz, J = 5.09 Hz, 4H), 7.01 (t, J = 7.34 Hz, 8H), 7.11 (t, J = 7.25 Hz, 4H), 7.26 (t, J = 7.37 Hz, 8H), 7.36 (t, J = 7.20 Hz, 4H), 7.63–7.69 (m, 8H), 8.06 (bs, 8H) ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 295 K): δ = 47.3 (d, $J_{\text{P-Rh}}$ = 194.1 Hz) ppm.

[Rh(SEGPHOS)₂]Cl

[Rh(NBD)(μ_2 -Cl)]₂ (**2**) (19.8 mg, 0.043 mmol) und SEGPHOS (105.0 mg, 0.172 mmol) werden zusammen in CH₂Cl₂ (2 ml) gelöst. Die Reaktionslösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit *n*-Hexan überschichtet. Innerhalb von 24 Stunden können orange Kristalle erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 297 K): δ = 5.56 (d, J = 1.32 Hz, 4H), 5.82 (d, J = 1.22 Hz, 4H), 6.56 (d, J = 8.20 Hz, 4H), 6.75–6.79 (m, 8H), 6.81 (t, J = 7.70 Hz, 8H), 6.84–6.89 (m, 4H),

7.06 (t, $J = 7.70$ Hz, 8H), 7.16 (t, $J = 7.21$ Hz, 4H), 7.29 (t, $J = 7.46$ Hz, 4H), 7.76–7.81 (m, 8H) ppm.

^{31}P -NMR (162 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$, 297 K): $\delta = 20.7$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 141.4$ Hz) ppm.

MS (ESI-TOF): berechnet für M^+ ($\text{C}_7\text{H}_{56}\text{O}_8\text{P}_4\text{Rh}$): 1323.1975; gefunden: 1323.1952.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_7\text{H}_{56}\text{ClO}_8\text{P}_4\text{Rh}$: C 67.14, H 4.15, Cl 2.61; gefunden: C 67.11, H 4.12, Cl 2.53.

[Rh(SEGPHOS)(COD)]BF₄

[Rh(COD)(acac)] (145.5 mg, 0.469 mmol) wird in THF (10 ml) gelöst. SEGPHOS (286.4 mg, 0.469 mmol), ebenfalls gelöst in THF (10 ml) wird tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und auf -60°C gekühlt. Anschließend erfolgt die Zugabe einer 8 M Lösung von HBF_4 in Et_2O (59 μl). Das Reaktionsgemisch wird für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt und danach der Komplex [Rh(SEGPHOS)(COD)]BF₄ durch Zugabe von Et_2O ausgefällt. Der Niederschlag wird zwei Mal mit Et_2O gewaschen und durch Lösen in CH_2Cl_2 und Übersichten der Lösung mit *n*-Hexan umkristallisiert.

^1H -NMR (300 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$, 296 K): $\delta = 2.02$ – 2.13 (m, 4H), 2.49 – 2.76 (m, 4H), 4.52 (q, $J = 7.48$ Hz, 2H), 4.74 (t, $J = 7.07$ Hz, 2H), 5.59 (d, $J = 1.23$ Hz, 2H), 5.76 (d, $J = 1.48$ Hz, 4H), 5.78 (d, $J = 1.25$ Hz, 2H), 6.51 (dt, $J = 8.23$ Hz, $J = 0.59$ Hz, 2H), 7.11 – 7.17 (m, 2H), 7.35 (t, $J = 7.08$ Hz, 4H), 7.39 – 7.44 (m, 4H), 7.47 – 7.54 (m, 8H), 7.71 – 7.77 (m, 4H) ppm.

^{31}P -NMR (121 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$, 297 K): $\delta = 25.3$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 147.8$ Hz) ppm.

[Rh(SEGPHOS)(NBD)]BF₄

[Rh(NBD)(acac)] (169.5 mg, 0.43 mmol) wird in THF (10 ml) gelöst und die Lösung auf -78°C gekühlt. SEGPHOS (262.5 mg, 0.43 mmol), ebenfalls gelöst in THF (10 ml) wird tropfenweise innerhalb von 15 min zugegeben. Die Reaktionslösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und auf -60°C gekühlt. Anschließend erfolgt die Zugabe einer 8 M Lösung von HBF_4 in Et_2O (54 μl). Das Reaktionsgemisch wird für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt und danach der Komplex [Rh(SEGPHOS)(NBD)]BF₄ durch Zugabe von Et_2O ausgefällt. Der Niederschlag wird zwei Mal mit Et_2O gewaschen. Aus MeOH können für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

^1H -NMR (300 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$, 296 K): $\delta = 1.56$ (s, 2H), 3.97 – 4.91 (m, 2H), 4.49 – 4.52 (m, 2H), 5.01 – 5.05 (m, 2H), 5.55 (d, $J = 1.23$ Hz, 2H), 5.79 (d, $J = 1.32$ Hz, 2H), 6.50 (dt, $J = 8.10$ Hz, $J = 0.56$ Hz, 2H), 6.90 – 6.97 (m, 2H), 7.22 – 7.27 (m, 4H), 7.38 (t, $J = 7.35$ Hz, 4H), 7.49 – 7.56 (m, 8H), 7.80 – 7.87 (m, 4H) ppm.

^{31}P -NMR (121 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$, 295 K): $\delta = 26.5$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 156.8$ Hz) ppm.

[Rh(DM-SEGPPOS)(μ_2 -Cl)]₂

[Rh(COD)(μ_2 -Cl)]₂ (**1**) (27.0 mg, 0.055 mmol) und DM-SEGPPOS (79.5 mg, 0.110 mmol) werden zusammen in THF gelöst (5 ml). Die Reaktionslösung wird 60 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Anlegen eines Vakuums auf 2 ml eingeeengt. Durch Übersichten der Lösung mit Et₂O können rote Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet sind.

¹H-NMR (300 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 295 K): δ = 1.98 (s, 24H), 2.28 (s, 24H), 5.56 (d, J = 1.41 Hz, 4H), 5.73 (d, J = 1.39 Hz, 4H), 6.21 (d, J = 8.13 Hz, 4H), 6.37 (dt, J = 8.15 Hz, J = 5.03 Hz, 4H), 6.77 (s, 4H), 6.90 (s, 4H), 7.21 (t, J = 4.43 Hz, 8H), 7.90 (bs, 8H) ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 296 K): δ = 47.6 (d, J_{P-Rh} = 194.4 Hz) ppm.

Elementaranalyse berechnet für C₉₂H₈₈Cl₂O₈P₄Rh₂: C 64.16, H 5.15; gefunden: C 61.58, H 4.80.

[Rh(DM-SEGPPOS)(NBD)]BF₄

[Rh(NBD)(acac)] (201.1 mg, 0.51 mmol) wird in THF (10 ml) gelöst und die Lösung auf –78 °C gekühlt. DM-SEGPPOS (368.6 mg, 0.51 mmol), ebenfalls gelöst in THF (10 ml), wird tropfenweise über einen Zeitraum von 10 min zugegeben. Die Reaktionslösung wird 30 min bei –78 °C gerührt. Anschließend erfolgt die Zugabe einer 8 M Lösung von HBF₄ in Et₂O (70 μ l). Das Reaktionsgemisch wird eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wird nach 24 Stunden bei Raumtemperatur durch Anlegen von Vakuum eingeeengt und der ölige Rückstand bei 50 °C in ⁱPrOH gelöst. Bei 5 °C fällt [Rh(DM-SEGPPOS)(NBD)]BF₄ als Niederschlag aus.

¹H-NMR (300 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 296 K): δ = 1.65 (s, 2H), 2.34 (s, 12H), 2.39 (s, 12H), 4.05 (bs, 2H), 4.69 (bs, 2H), 5.01 (bs, 2H), 5.61 (d, J = 0.94 Hz, 2H), 5.78 (d, J = 0.94 Hz, 2H), 6.65 (d, J = 8.29 Hz, 2H), 6.97–7.04 (m, 6H), 7.19 (d, J = 24.2 Hz, 4H), 7.43–7.47 (m, 4H) ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 295 K): δ = 25.5 (d, J_{P-Rh} = 156.8 Hz) ppm.

[Rh(DTBM-SEGPPOS)(NBD)]BF₄

[Rh(NBD)(acac)] (149.8 mg, 0.38 mmol) wird in THF (5 ml) gelöst und die Lösung auf –78 °C gekühlt. DTBM-SEGPPOS (448.2 mg, 0.38 mmol), ebenfalls gelöst in THF (5 ml) wird tropfenweise über einen Zeitraum von 10 min zugegeben. Die Reaktionslösung wird 30 min bei –78 °C gerührt. Anschließend erfolgt die Zugabe einer 8 M Lösung von HBF₄ in Et₂O (47 μ l). Das Reaktionsgemisch wird eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt und danach der Komplex [Rh(DTBM-SEGPPOS)(NBD)]BF₄ durch Zugabe von Et₂O ausgefällt.

¹H-NMR (300 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 296 K): δ = 1.35 (s, 48H), 1.42 (bs, 24H), 3.70 (d, J = 3.96 Hz, 12H), 3.88 (s, 2H), 4.24 (s, 2H), 4.80 (s, 2H), 5.33 (s, 2H), 5.60 (d, J = 0.86 Hz, 2H), 5.80 (d, J = 0.87 Hz, 2H), 6.57 (d, J = 8.16 Hz, 2H), 6.88–6.92 (m, 4H), 7.12–7.19 (m, 2H) ppm.

^{31}P -NMR (121 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$, 295 K): $\delta = 28.9$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 155.5$ Hz) ppm.

[Rh(DIFLUORPHOS)($\mu_2\text{-Cl}$)] $_2$

$[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**1**) (20.0 mg, 0.04 mmol) und DIFLUORPHOS (54.6 mg, 0.08 mmol) werden zusammen in CH_2Cl_2 gelöst (2 ml). Die rote Reaktionslösung wird 60 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Anlegen eines Vakuums eingengt und getrocknet.

^1H -NMR (400 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$, 297 K): $\delta = 6.62$ (d, $J = 8.43$ Hz, 4H), 6.74 (dt, $J = 8.67$ Hz, $J = 4.80$ Hz, 4H), 7.00 (t, $J = 7.44$ Hz, 8H), 7.13 (t, $J = 7.25$ Hz, 4H), 7.26–7.36 (m, 12H), 7.59–7.65 (m, 8H), 8.07 (bs, 8H) ppm.

^{31}P -NMR (162 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$, 297 K): $\delta = 47.8$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 193.1$ Hz) ppm.

[Rh(SYNPHOS)($\mu_2\text{-Cl}$)] $_2$

$[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**1**) (24.6 mg, 0.05 mmol) und SYNPHOS (63.9 mg, 0.1 mmol) werden zusammen in CH_2Cl_2 gelöst (2 ml). Die rote Reaktionslösung wird 60 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Übersichten der Lösung mit Et_2O umkristallisiert.

^1H -NMR (300 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$, 296 K): $\delta = 3.86$ –4.06 (m, 16H), 6.33–6.43 (m, 8H), 7.02 (t, $J = 7.35$ Hz, 8H), 7.13 (t, $J = 7.16$ Hz, 4), 7.26 (t, $J = 7.25$ Hz, 8H), 7.34 (t, $J = 7.06$ Hz, 4H), 7.68–7.74 (m, 8H), 8.08 (bs, 8H) ppm.

^{31}P -NMR (121 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$, 296 K): $\delta = 47.3$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 195.7$ Hz) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{80}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{P}_4\text{Rh}_2$: C 61.83, H 4.15, P 7.97; gefunden: C 61.85, H 4.28, P 8.15.

[Rh(BICP)($\mu_2\text{-Cl}$)] $_2$

$[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**1**) (5.3 mg, 0.011 mmol) und BICP (11.1 mg, 0.022 mmol) werden in Toluol (1 ml) gelöst. Die Reaktionslösung wird 60 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Anlegen eines Vakuums eingengt und getrocknet. Der Rückstand wird in THF gelöst und durch Übersichten mit *n*-Hexan können rote Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet sind.

^1H -NMR (300 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$, 294 K): $\delta = 0.83$ –0.95 (m, 4H), 1.28–1.38 (m, 4H), 1.41–1.53 (m, 4H), 1.57–1.77 (m, 8H), 1.83–1.96 (m, 4H), 2.72 (bs, 4H), 2.83 (bs, 4H), 6.81 (bs, 8H), 6.89 (t, $J = 7.35$ Hz, 8H), 7.05 (t, $J = 7.26$ Hz, 4H), 7.45–7.54 (m, 12H), 8.66 (bs, 8H) ppm.

^{31}P -NMR (121 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$, 295 K): $\delta = 46.9$ (d, $J_{\text{P-Rh}} = 186.3$ Hz) ppm.

[Rh(BICP)(COD)]BF₄

[Rh(COD)(acac)] (20.3 mg, 0.04 mmol) wird in THF (5 ml) gelöst und die Lösung anschließend auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. BICP (12.4 mg, 0.04 mmol), ebenfalls gelöst in THF (5 ml), wird innerhalb von 10 min tropfenweise zugegeben. Danach wird die Reaktionslösung 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend erfolgt die Zugabe einer 8 M Lösung von HBF₄ in Et₂O (10 μ l) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Das Reaktionsgemisch wird für weitere 60 min gerührt und dabei von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird die Lösung durch Anlegen von Vakuum auf 2 ml konzentriert, mit Et₂O der Komplex [Rh(BICP)(COD)]BF₄ ausgefällt und gewaschen. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch Lösen des Niederschlags in CH₂Cl₂ und Übersichten mit Et₂O erhalten werden.

¹H-NMR (300 MHz, MeOH-*d*₄, 295 K): δ = 1.02–1.15 (m, 2H), 1.21–1.36 (m, 2H), 1.59–1.76 (m, 4H), 1.77–1.87 (m, 2H), 1.93–2.08 (m, 2H), 2.10–2.25 (m, 4H), 2.32–5.51 (m, 6H), 3.01–3.11 (m, 2H), 4.35–4.45 (m, 4H), 7.26–7.32 (m, 4H), 7.47–7.52 (m, 6H), 7.77–7.88 (m, 6H), 8.51–8.56 (m, 4H) ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, MeOH-*d*₄, 296 K): δ = 26.0 (d, $J_{\text{P-Rh}}$ = 141.2 Hz) ppm.

[Rh(XANTPHOS)(μ_2 -Cl)]₂

[Rh(COE)₂(μ_2 -Cl)]₂ (**3**) (25.1 mg, 0.035 mmol) und XANTPHOS (40.5 mg, 0.07 mmol) werden zusammen in THF (5 ml) gelöst. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird die rote Lösung bei Raumtemperatur gelagert. Nach 24 Stunden lassen sich für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle isolieren.

³¹P-NMR (121 MHz, C₆H₆-*d*₆, 297 K): δ = 34.2 (d, $J_{\text{P-Rh}}$ = 197.7 Hz) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₇₈H₆₄Cl₂O₂P₄Rh₂: C 65.33, H 4.50, P 8.64; gefunden: C 65.08, H 4.51, P 8.11.

[Rh(XANTPHOS)(NBD)Cl]

[Rh(NBD)(μ_2 -Cl)]₂ (**2**) (9.22 mg, 0.02 mmol) und XANTPHOS (23.1 mg, 0.04 mmol) werden zusammen in THF (1 ml) gelöst. Die Reaktionslösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit *n*-Hexan überschichtet. Innerhalb von 24 Stunden können orange Kristalle beobachtet werden.

³¹P-NMR (121 MHz, THF-*d*₈, 295 K): δ = 13.4 (d, $J_{\text{P-Rh}}$ = 128.1 Hz) ppm.

[Rh(DPEPHOS)(μ_2 -Cl)]₂

[Rh(COD)(μ_2 -Cl)]₂ (**1**) (55.7 mg, 0.113 mmol) und DPEPHOS (121.7 mg, 0.226 mmol) werden in C₂H₄Cl₂ (3 ml) gelöst. Die Reaktionslösung wird 20 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Et₂O überschichtet. Nach zwei Tagen bei 5 $^{\circ}\text{C}$ wird der ausgefallene orange kristalline Niederschlag mit *n*-Hexan gewaschen.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈, 297 K): δ = 6.46–7.69 (m, 56H) ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, THF-*d*₈, 297 K): $\delta \approx 38$ (d, $J_{\text{P-Rh}} \approx 200$ Hz) ppm.

[Rh(DPEPHOS)(NBD)Cl]

[Rh(NBD)(μ_2 -Cl)]₂ (**2**) (9.2 mg, 0.02 mmol) und DPEPHOS (21.5 mg, 0.04 mmol) werden in THF (1 ml) gelöst. Die Reaktionslösung wird 60 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit *n*-Hexan überschichtet. Der kristalline Niederschlag wird isoliert und durch Anlegen eines Vakuums getrocknet.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈, 295 K): δ = 0.89 (bs, 2H), 2.88 (s, 2H), 3.27–3.29 (m, 4H), 6.80–6.90 (m, 4H), 6.99–7.04 (m, 2H), 7.17–7.32 (m, 14H), 7.56–7.63 (m, 8H) ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, CH₂Cl₂-*d*₂, 295 K): δ = 11.8 (d, $J_{\text{P-Rh}} = 118.8$ Hz) ppm.

MS (ESI-TOF): berechnet für (M+H)⁺ (C₄₃H₃₆ClO₃P₂Rh): 801.0956; gefunden: 801.0957.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₄₃H₃₆ClO₃P₂Rh: C 67.16, H 4.72; gefunden: C 67.16, H 4.75.

[Rh(DPEPHOS)(NBD)]BF₄

[Rh(NBD)(acac)] (29.4 mg, 0.1 mmol) wird in THF (5 ml) gelöst und anschließend auf –78 °C gekühlt. DPEPHOS (53.8 mg, 0.1 mmol) wird ebenfalls in THF (5 ml) gelöst und tropfenweise zugegeben. Danach wird die Reaktionslösung 60 min bei –78 °C gerührt. Anschließend erfolgt die Zugabe einer 8 M Lösung von HBF₄ in Et₂O (125 μ l) bei –78 °C. Das Reaktionsgemisch wird für weitere 60 min gerührt und dabei von –78 °C auf Raumtemperatur erwärmt. Durch Überschichten mit Et₂O wird [Rh(DPEPHOS)(NBD)]BF₄ ausgefällt und mit Et₂O gewaschen. Die erhaltenen Kristalle sind für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet.

¹H-NMR (300 MHz, MeOH-*d*₄, 295 K): δ = 1.55 (s, 2H), 3.93 (bs, 2H), 4.44–4.46 (m, 4H), 6.99–7.10 (m, 6H), 7.42–7.48 (m, 1H), 7.50–7.60 (m, 20H) ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, MeOH-*d*₄, 294 K): δ = 17.1 (d, $J_{\text{P-Rh}} = 159.4$ Hz) ppm.

[Rh(DⁱPPF)(μ_2 -Cl)]₂

[Rh(COD)(μ_2 -Cl)]₂ (**1**) (13.6 mg, 0.028 mmol) und DⁱPPF (23.4 mg, 0.056 mmol) werden zusammen in THF (2 ml) gelöst. Nach 60 min Rühren bei Raumtemperatur wird die rote Lösung durch Anlegen von Vakuum auf 1 ml eingeeengt. Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur lassen sich für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle isolieren.

¹H-NMR (300 MHz, CH₂Cl₂-*d*₂, 296 K): δ = 1.22 (dd, $J = 13.15$ Hz, $J = 6.87$ Hz, 24H), 1.57 (dd, $J = 15.10$ Hz, $J = 7.20$ Hz, 24H), 2.28 (septett, $J = 7.12$ Hz, 8H), 4.27 (t, $J = 1.69$ Hz, 8H), 4.39 (t, $J = 1.60$ Hz, 8H) ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 296 K): δ = 63.1 (d, $J_{\text{P-Rh}}$ = 205.7 Hz).

[Rh(PPF-P^tBu₂)(μ₂-Cl)]₂

[Rh(COD)(μ₂-Cl)]₂ (**1**) (27.6 mg, 0.056 mmol) und PPF-P^tBu₂ (60.8 mg, 0.112 mmol) werden zusammen in THF (10 ml) gelöst. Die Reaktionslösung wird 60 min bei Raumtemperatur gerührt, anschließend eingeeengt und durch Anlegen von Vakuum getrocknet. Der Rückstand wird aus MeOH umkristallisiert.

¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈, 233 K): δ = 0.94 (d, J = 12.24 Hz, 18H), 1.61 (d, J = 11.24 Hz, 18H), 1.89 (t, J = 8.07 Hz, 6H), 2.77–2.85 (m, 2H), 3.65 (s, 10H), 3.69 (bs, 2H), 4.08 (t, J = 2.32 Hz, 2H), 4.36 (bs, 2H), 7.22 (bs, 4H), 7.27–7.42 (m, 10H), 7.96 (t, J = 8.80 Hz, 2H), 8.21 (t, J = 8.68 Hz, 4H) ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, THF-*d*₈, 297 K): δ = 41.2 (dd, $J_{\text{P-Rh}}$ = 201.8 Hz, $J_{\text{P-P}}$ = 44.0 Hz), 111.5 (dd, $J_{\text{P-Rh}}$ = 204.9 Hz, $J_{\text{P-P}}$ = 44.2 Hz) ppm.

¹⁰³Rh-NMR (12.6 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 297 K): δ = 401.3 ppm.

DPPMP·HCl

2-Methylpyridin (4.5 g, 48.0 mmol) werden in THF (50 ml) gelöst und das Gemisch auf –78 °C gekühlt. Anschließend wird *n*-BuLi (24 ml, 2.0 M in Hexan, 48.0 mmol) über einen Zeitraum von 10 min tropfenweise zugegeben. Nachdem die Lösung 30 min bei –78 °C gerührt wird, erfolgt die tropfenweise Zugabe von Chlortrimethylsilan (6.00 g, 56.0 mmol). Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht und durch Anlegen von Vakuum das Lösungsmittel sowie überschüssiges Chlortrimethylsilan entfernt. Der Rückstand wird destilliert. Mit einer Ausbeute von 40 % erhält man 2-[(Trimethylsilyl)methyl]pyridin.

2-[(Trimethylsilyl)methyl]pyridin (4.2 g, 2.55 mmol) wird in THF (20 ml) gelöst, auf –78 °C heruntergekühlt und mit PPh₂Cl (5.6 g, 2.55 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel durch Anlegen von Vakuum entfernt. Der Rückstand in EtOH (50 ml) gelöst und HCl (3 ml, 1M) zugegeben. Im Anschluß erfolgt erneut die Entfernung des Lösungsmittels durch Anlegen von Vakuum. Der Rückstand wird aus EtOH und Et₂O umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 62 %.

¹H-NMR (300 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 296 K): δ = 4.10 (s, 2H), 7.32–7.40 (m, 7H), 7.52–7.62 (m, 5H), 8.07 (td, J = 1.6 Hz, 8.0 Hz, 1H), 8.46 (d, J = 5.6 Hz, 1H) ppm.

¹³C NMR (75 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 296 K): δ = 33.6, 124.2, 127.5, 129.2, 130.1, 133.3, 135.6, 140.7, 144.7, 155.2 ppm.

³¹P NMR (121 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 296 K): δ = –4.26 ppm.

DPPMP

2-((Diphenylphosphino)methyl)pyridin hydrochlorid (0.5 g) wird in CH_2Cl_2 (20 ml) gelöst und mit NaHCO_3 neutralisiert. Das Lösungsmittel wird durch Anlegen von Vakuum entfernt. Die isolierte Aubeute beträgt 90 %. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle werden aus Et_2O und *n*-Hexan erhalten.

^1H -NMR (300 MHz, CH_2Cl_2 - d_2 , 295 K): δ = 3.63 (s, 2 H), 7.00-7.08 (m, 2H), 7.31-7.35 (m, 6H), 7.40-7.51 (m, 5H), 8.44-8.47 (m, 1H) ppm.

^{13}C NMR (75 MHz, CH_2Cl_2 - d_2 , 295 K): δ = 40.3, 122.9, 125.5, 130.3, 130.6, 134.6, 137.9, 140.3, 151.2, 160.1 ppm.

^{31}P NMR (121 MHz, CH_2Cl_2 - d_2 , 296 K): δ = -10.72 ppm.

MS (ESI-TOF): berechnet für (M^{*+}) ($\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NP}$): 278.1093; gefunden: 278.1095.

[Rh(DPPMP) $_2$]/[Rh(COD)Cl $_2$]

$[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**1**) (10.8 mg, 0.022 mmol) und DPPMP (12.3 mg, 0.044 mmol) werden zusammen in THF (2 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der isoliert und mit Et_2O gewaschen wird. Die isolierte Ausbeute beträgt 85 %. Durch Umkristallisieren des Niederschlags aus einem THF/ $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ Gemisch und Übersichten mit Et_2O können für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

^1H -NMR (300 MHz, CH_2Cl_2 - d_2 , 294 K): δ = 1.61 (d, br, 4H), 2.32 (s, br, 4H), 4.11 (m, br, 8H), 7.16-7.36 (m, 20H), 7.39-7.44 (m, 2H), 7.58 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.86-7.92 (m, 2H), 8.50 (d, J = 5.5 Hz, 2H) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, CH_2Cl_2 - d_2 , 295 K): δ = 31.5, 44.4, 76.7, 124.1, 124.6, 128.8, 131.1, 132.6, 133.1, 139.0, 151.9, 161.0 ppm.

^{31}P -NMR(121 MHz, CH_2Cl_2 - d_2 , 295 K): δ = 60.8 (d, $J_{\text{P-Rh}}$ = 168.6 Hz) ppm.

MS (ESI-TOF): berechnet für M^+ ($\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{P}_2\text{Rh}$): 657.1090; gefunden: 657.1086. berechnet für M^- ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Rh}$): 280.9377; gefunden: 280.9368.

[Rh(DPPMP)Cl $_2$]/[H(Benzoat) $_2$]

$[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**1**) (2.2 mg, 0.0044 mmol), DPPMP (2.4 mg, 0.0088 mmol) und Benzoesäure (53.7 mg, 0.44 mmol) werden zusammen in THF (0.4 ml) gelöst. Nach der Zugabe von 1-Octin (98 μl , 0.66 mmol) wird das Reaktionsgemisch 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur lassen sich aus dieser Lösung für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle isolieren.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 4.67-4.89 (m, 2H), 5.10-5.29 (m, 2H), 6.12 (d, J = 6.0 Hz, 2H), 6.34 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 6.89-6.99 (m, 5H), 7.10-7.24 (m, 6H), 7.36-7.55 (m, 12H), 7.63-7.75 (m, 3H), 8.15-8.29 (m, 6H), 9.65-9.69 (m, 2H) ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, CD₂Cl₂): δ = 36.6 (dd, $J_{\text{P-Rh}}$ = 112.0 Hz, $J_{\text{P-P}}$ = 17.4 Hz), 43.3 (dd, $J_{\text{P-Rh}}$ = 109.5 Hz, $J_{\text{P-P}}$ = 17.5 Hz).

MS (ESI-TOF): berechnet für M⁺ (C₃₆H₃₂Cl₂N₂P₂Rh): 727.0467; gefunden: 727.0475.

[Rh(DPPMP)(NBD)]BF₄

[Rh(NBD)(acac)] (88.2 mg, 0.3 mmol) wird in THF (30 ml) gelöst und anschließend auf –78 °C gekühlt. DPPMP (83.2 mg, 0.3 mmol), ebenfalls gelöst in THF (10 ml), wird innerhalb von 15 min tropfenweise zugegeben, danach wird die Reaktionslösung 30 min bei –78 °C gerührt. Anschließend erfolgt die Zugabe einer 8 M Lösung von HBF₄ in H₂O (38 μ l) bei –78 °C. Das Reaktionsgemisch wird für weitere 60 min gerührt und dabei von –78 °C auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend erfolgt die Entfernung des Lösungsmittels durch Anlegen eines Vakuums. Der Rückstand wird mit Et₂O gewaschen und aus C₂H₄Cl₂ durch Übersichten mit Et₂O umkristallisiert. Die erhaltenen Kristalle sind für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet.

¹H-NMR (300 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 294 K): δ = 1.70 (d, J = 6.6 Hz, 2H), 4.11 (s, 1H), 4.14 (s, br, 3H), 4.37 (s, 2H), 5.59 (s, 2H), 7.41-7.58 (m, 11H), 7.68 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.86-7.96 (m, 2H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 294 K): δ = 41.0, 44.5, 64.2, 67.2, 92.6, 124.4, 125.2, 128.7, 129.9, 132.2, 132.8, 141.2, 150.3, 161.8 ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 294 K): δ = 37.4 (d, $J_{\text{P-Rh}}$ = 169.8 Hz) ppm.

MS (ESI-TOF): berechnet für M⁺ (C₂₅H₂₄NPRh): 472.0696; gefunden: 472.0704.

[Rh(DPPMP)(COD)]BF₄

[Rh(COD)(acac)] (124 mg, 0.4 mmol) wird in THF (40 ml) gelöst und anschließend auf –78 °C gekühlt. DPPMP (110 mg, 0.4 mmol), ebenfalls gelöst in THF (10 ml) wird innerhalb von 15 min tropfenweise zugegeben, danach wird die Reaktionslösung 30 min bei –78 °C gerührt. Anschließend erfolgt die Zugabe einer 8 M Lösung von HBF₄ in H₂O (70 μ l) bei –78 °C. Das Reaktionsgemisch wird für weitere 60 min gerührt und dabei von –78 °C auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend erfolgt die Entfernung des Lösungsmittels durch Anlegen eines Vakuums. Der Rückstand wird mit Et₂O gewaschen und aus C₂H₄Cl₂ durch Übersichten mit Et₂O umkristallisiert. Die isolierte Ausbeute beträgt 91 %. Die erhaltenen Kristalle sind für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet.

¹H-NMR (300 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 294 K): δ = 2.29-2.35 (m, 4H), 2.48-2.59 (m, 4H), 3.90-3.93 (m, 2H), 4.22 (d, J = 11.1 Hz, 2H), 5.54 (s, br, 2H), 7.41-7.59 (m, 7H), 7.60-7.67 (m, 5H), 7.90 (tt, J = 7.7 Hz, 1.4 Hz, 1H), 8.10 (d, J = 5.7 Hz, 1H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 294 K): δ = 28.8, 32.8, 41.2, 78.1, 107.6, 124.8, 126.0, 128.6, 130.0, 132.6, 133.4, 141.1, 150.7 ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 294 K): δ = 42.8 (d, $J_{\text{P-Rh}}$ = 152.9 Hz) ppm.

MS (ESI-TOF): berechnet für M⁺ (C₂₆H₂₈NPRh): 488.1009; gefunden: 488.1020.

[Rh(DPPMP)₂H(FBF₃)]BF₄

[Rh(COD)(acac)] (39 mg, 0.125 mmol) und DPPMP (70 mg, 0.25 mmol) werden zusammen in THF (40 ml) gelöst. Nachdem das Reaktionsgemisch 5 min bei Raumtemperatur gerührt wird, erfolgt die tropfenweise Zugabe einer 8 M Lösung von HBF₄ in H₂O (50 μ l). Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird durch Anlegen von Vakuum entfernt und der Rückstand mit Et₂O gewaschen. Die isolierte Ausbeute beträgt 93 %. Durch Lösen des Rückstandes in C₂H₄Cl₂ und Übersichten mit Et₂O können gelbe Kristalle, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet sind, erhalten werden.

¹H-NMR (300 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 295 K): δ = -20.81 (q, J = 24.7 Hz, 1H), 4.34 (t, J = 14.4 Hz, 2H), 4.76 (m, 2H), 7.16 (t, J = 9.2 Hz, 4H), 7.29-7.33 (m, 12H), 7.44-7.56 (m, 6H), 7.65 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.99 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 8.66 (d, J = 5.9 Hz, 2H) ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 295 K): δ = 54.8 (d, $J_{\text{P-Rh}}$ = 120.5 Hz) ppm.

[Rh(DPPMP)₂]/[H(Benzoat)₂]

[Rh(COD)(acac)] (15 mg, 0.05 mmol), DPPMP (28 mg, 0.1 mmol) und Benzoesäure (25 mg, 0.2 mmol) werden zusammen in THF (3 ml) gelöst. Anschließend wird das Reaktionsgemisch eine Stunde bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird durch Anlegen eines Vakuums entfernt und der Rückstand wieder in THF gelöst. Durch Übersichten mit Et₂O können Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet sind. Die isolierte Ausbeute beträgt 88 %.

¹H-NMR (300 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 296 K): δ = 4.02 (t, J = 5.6 Hz, 4H), 7.14-7.44 (m, 28H), 7.49 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.81 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 8.04-8.08 (m, 4H), 8.45 (d, J = 5.5 Hz, 2H), 15.02 (s, br, 1H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 296 K): δ = 44.2, 124.0, 124.4, 128.0, 128.7, 130.1, 131.0, 133.1, 132.6, 133.1, 135.9, 139.0, 151.9, 160.9, 170.2 ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 297 K): δ = 60.7 (d, $J_{\text{P-Rh}}$ = 168.9 Hz) ppm.

MS (ESI-TOF): berechnet für M⁺ (C₃₆H₃₂N₂P₂Rh): 657.1090; gefunden: 657.1101.

[Rh(DPPMP)₂]BF₄

[Rh(COD)₂]BF₄ (122 mg, 0.3 mmol) und DPPMP (167 mg, 0.6 mmol) werden zusammen in THF (15 ml) gelöst. Nachdem das Reaktionsgemisch eine Stunde bei Raumtemperatur und weitere 30 min bei 50 °C gerührt wird, erfolgt die Entfernung des Lösungsmittels durch Anlegen eines Vakuums. Der Rückstand wird aus THF umkristallisiert.

¹H-NMR (300 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 295 K): δ = 4.07 (t, *J* = 5.7 Hz, 4H), 7.16-7.41 (m, 22H), 7.51 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.86 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 8.49 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 295 K): δ = 44.3, 124.2, 124.5, 128.9, 131.3, 133.2, 139.1, 152.1 ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 295 K): δ = 60.8 (d, *J*_{P-Rh} = 168.5 Hz) ppm.

MS (ESI-TOF): berechnet für M⁺ (C₃₆H₃₂N₂P₂Rh): 657.1090; gefunden: 657.1092.

[Rh(COD)(μ₂-Benzoat)]₂

[Rh(COD)(acac)] (19 mg, 0.06 mmol) und Benzoessäure (29 mg, 0.24 mmol) werden zusammen in THF (4 ml) gelöst. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch eine Stunde bei 100 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird durch Anlegen eines Vakuums entfernt und der Rückstand aus C₂H₄Cl₂ durch Übersichten mit *n*-Hexan umkristallisiert.

¹H-NMR (300 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 296 K): δ = 1.90 (d, *J* = 8.0 Hz, 8H), 2.77-2.89 (m, 8H), 4.29 (s, 8H), 7.23-7.29 (m, 4H), 7.33-7.38 (m, 2H), 7.76-7.80 (m, 4H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CH₂Cl₂-d₂, 297 K): δ = 31.5, 74.9, 81.6, 128.2, 129.9, 131.7, 134.9, 176.7 ppm.

MS: (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 664 (0.5) [M]⁺, 332 (8), 286 (2), 210 (3), 208 (4), 122 (93), 108 (4), 105 (100), 93 (12), 77 (82), 54 (73).

HR-MS (EI): berechnet für C₃₀H₃₄O₄Rh₂: 664.05617; gefunden: 664.05419 [M]⁺.

6.5 Ergänzende Abbildungen und Tabellen

6.5.1 Ergänzende Abbildungen zu Kapitel 2

DPPE (1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan)

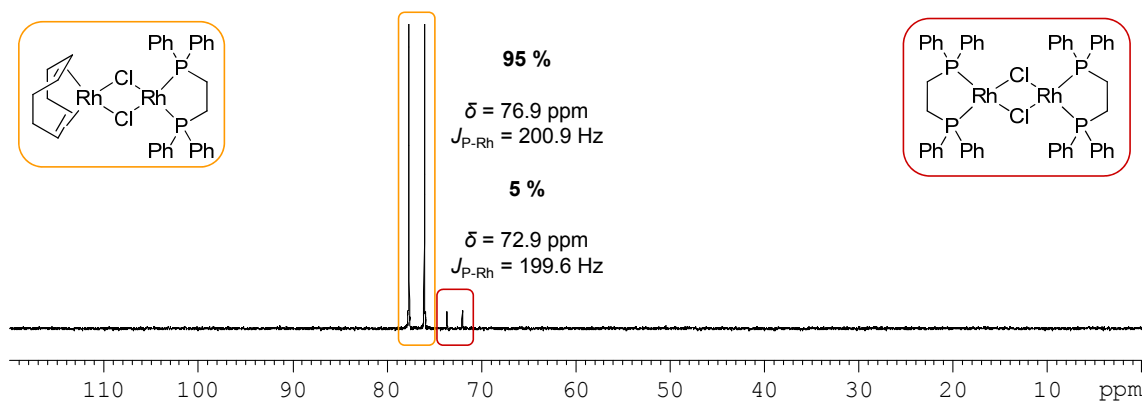


Abbildung A 1. ^{31}P -NMR-Spektrum der in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur gelösten Einkristalle von $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{DPPE})]$.

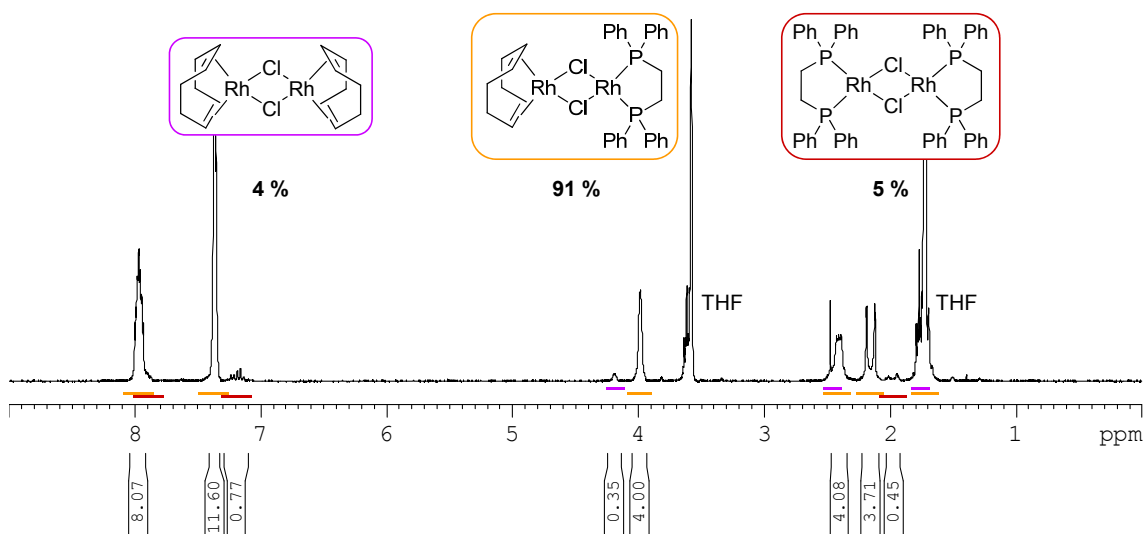


Abbildung A 2. ^1H -NMR-Spektrum der in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur gelösten Einkristalle von $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{DPPE})]$.

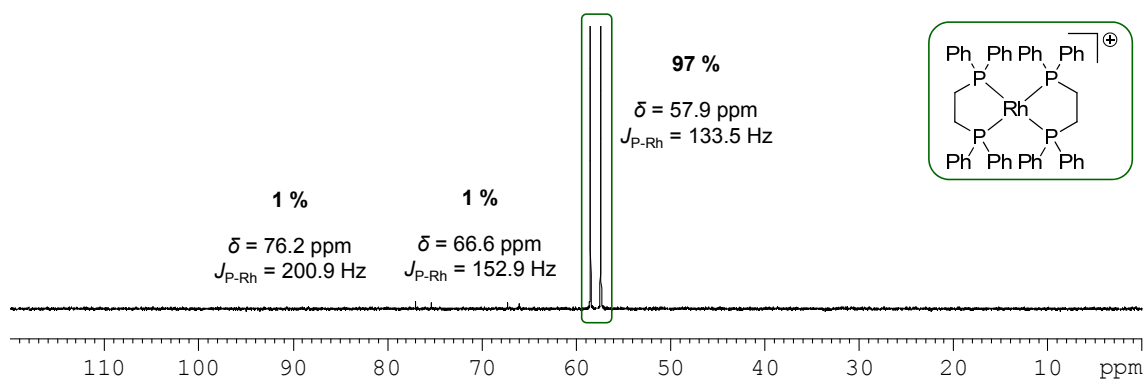


Abbildung A 3. ^{31}P -NMR-Spektrum des in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$ gelösten Niederschlags aus dem *in situ* Gemisch (2) und DPPE in THF unter Standardbedingungen.

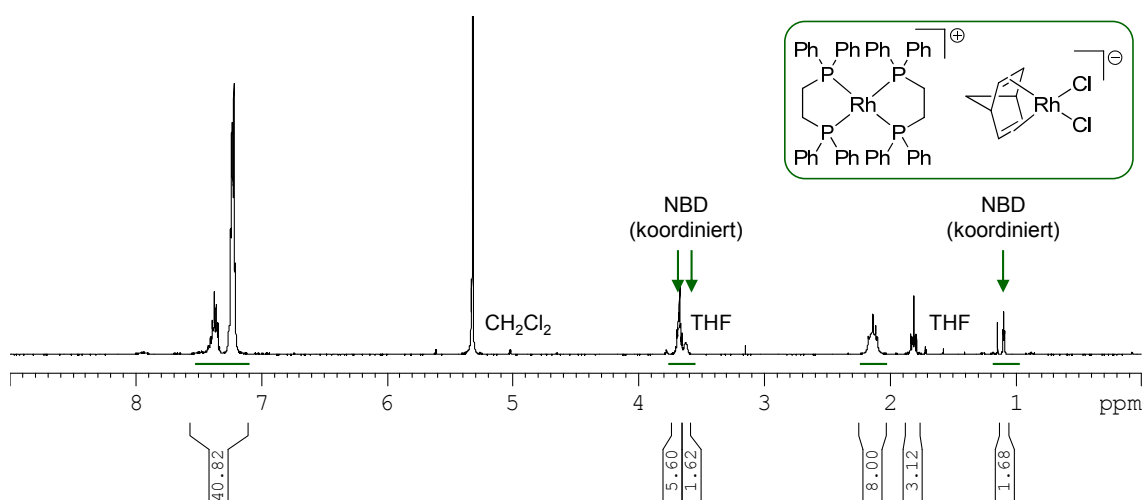


Abbildung A 4. ^1H -NMR-Spektrum des in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$ gelösten Niederschlags aus dem *in situ* Gemisch (2) und DPPE in THF unter Standardbedingungen.

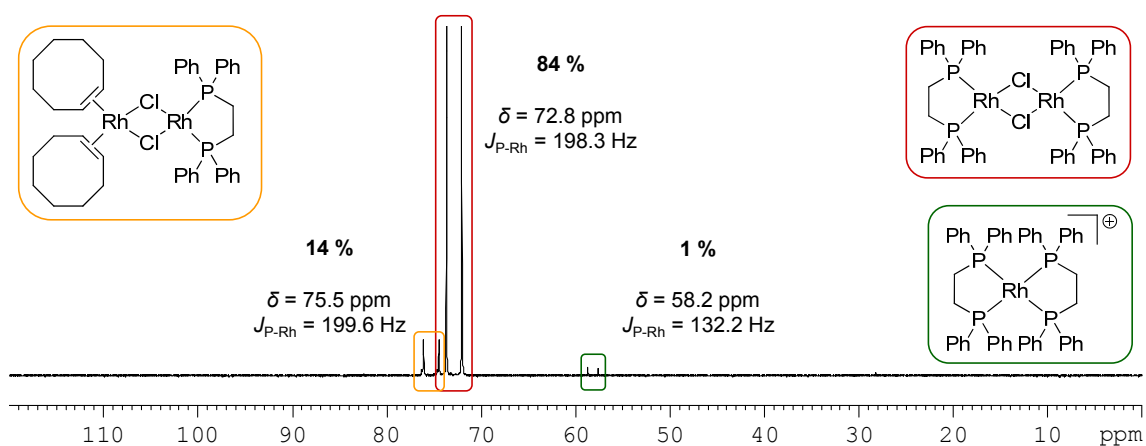


Abbildung A 5. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (3) und DPPE in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

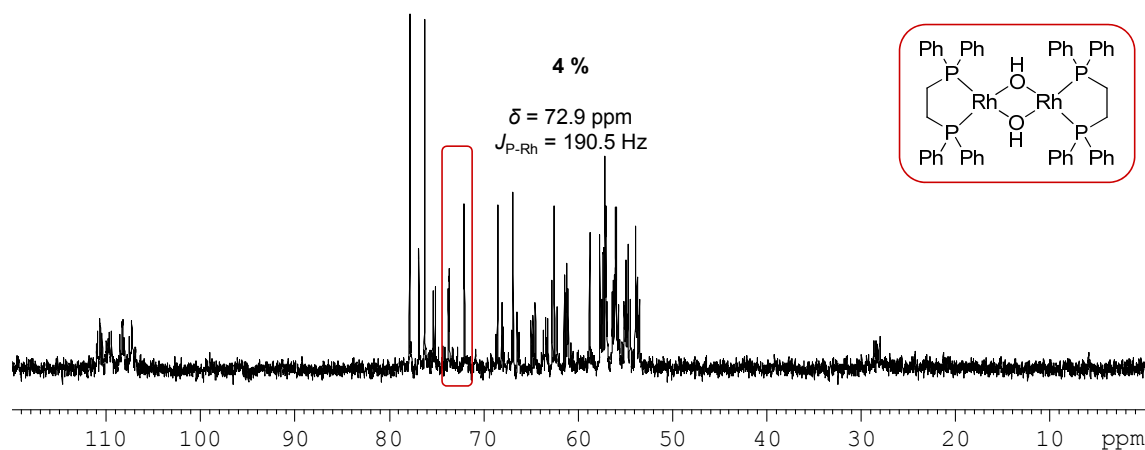


Abbildung A 6. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (4) und DPPE in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

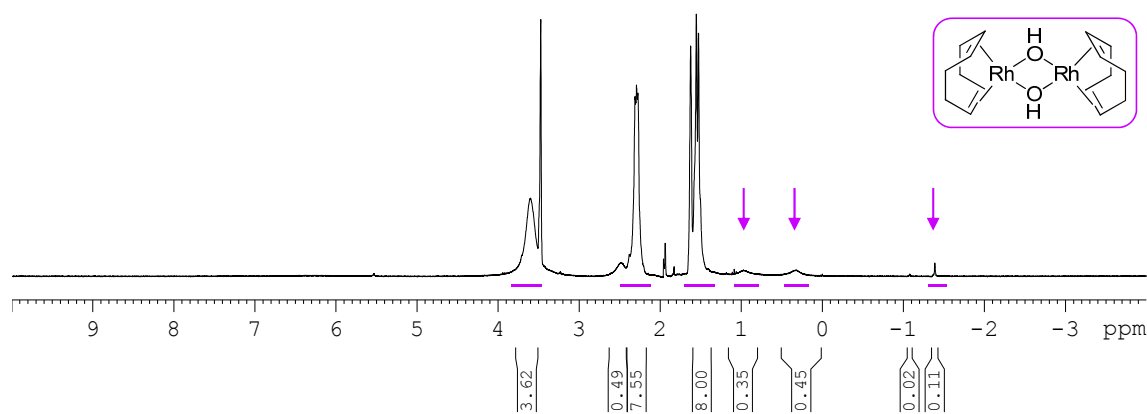


Abbildung A 7. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-OH})]_2$ (4) in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

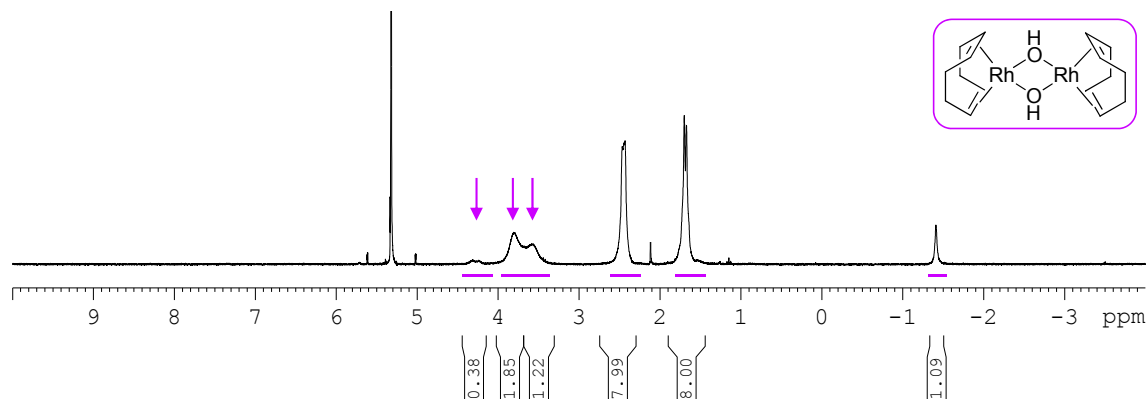


Abbildung A 8. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-OH})]_2$ (4) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$ unter Standardbedingungen.

DIPAMP (1,2-Bis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphino]ethan)

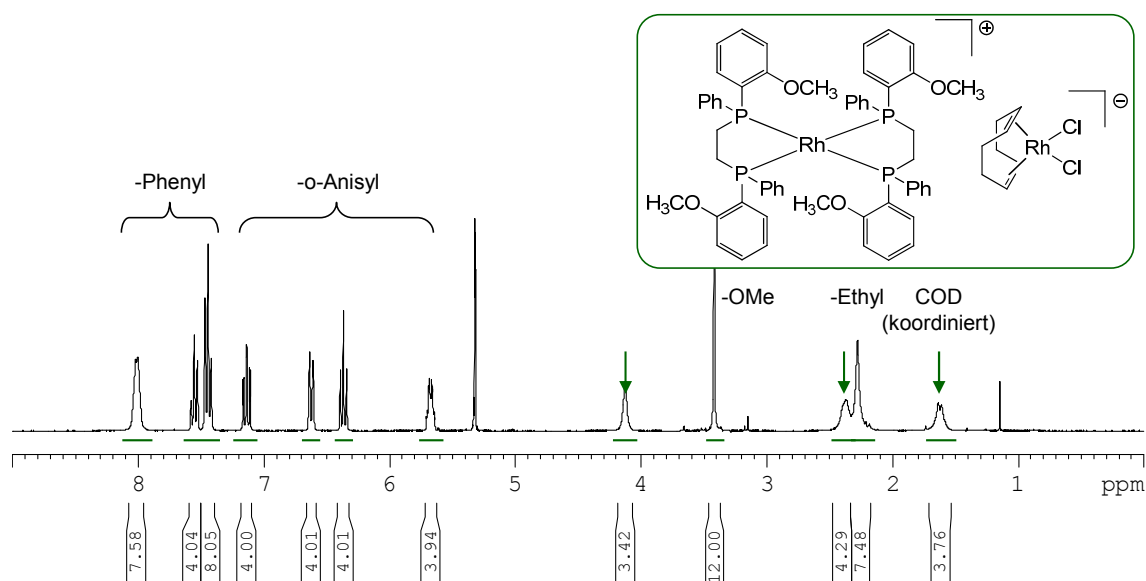


Abbildung A 9. ^1H -NMR-Spektrum der in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$ bei Raumtemperatur gelösten Kristalle von $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$.

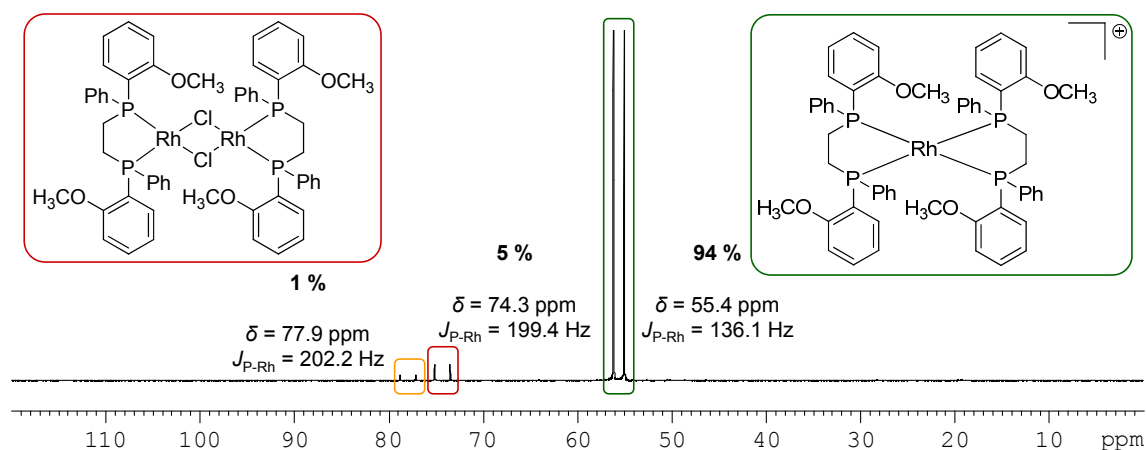


Abbildung A 10. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der NBD-Vorstufe (2) und DIPAMP in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

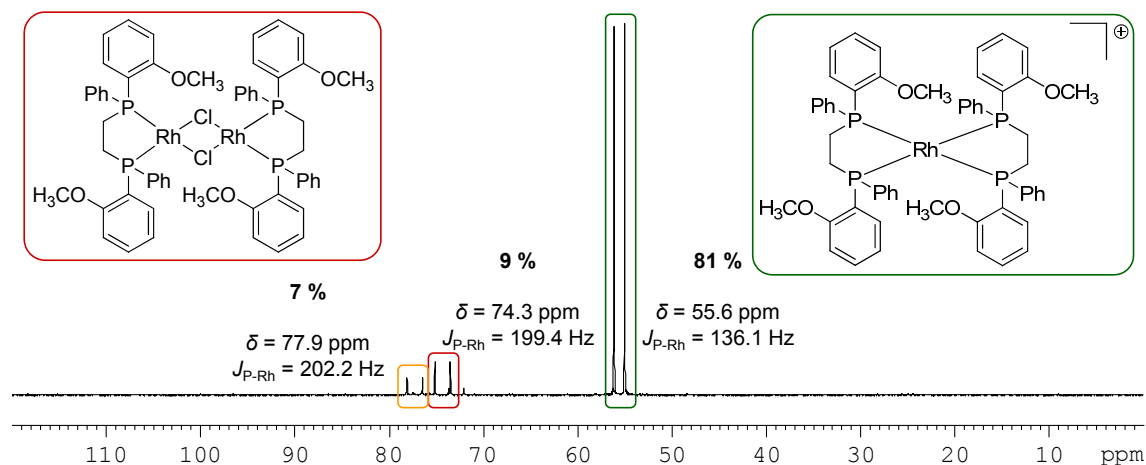


Abbildung A 11. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der COE-Vorstufe (3) und DIPAMP in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

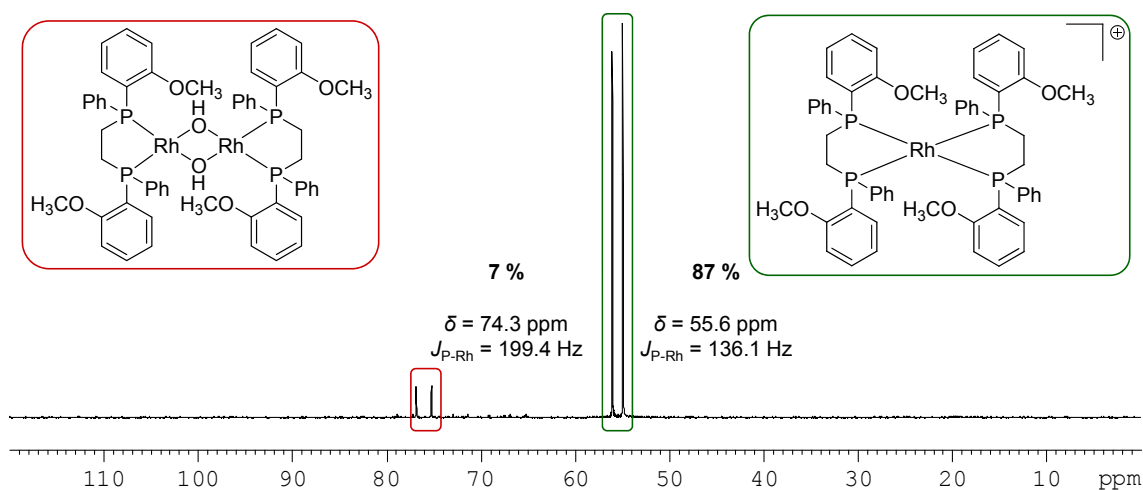


Abbildung A 12. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der μ_2 -hydroxy-verbrückten Vorstufe (4) und DIPAMP in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

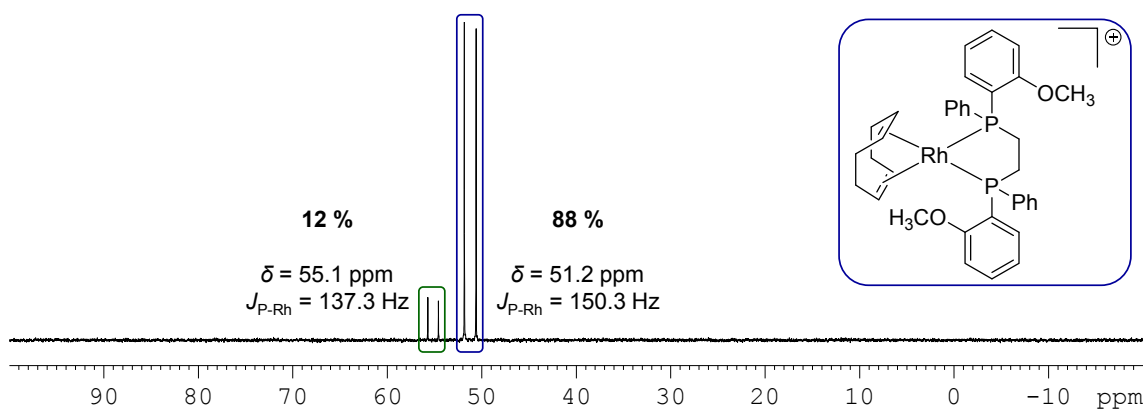


Abbildung A 13. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der COD-Vorstufe (1) und DIPAMP in $\text{MeOH-}d_4$ unter Standardbedingungen.

Me-DUPHOS (1,2-Bis(2,5-dimethylphospholano)benzol)

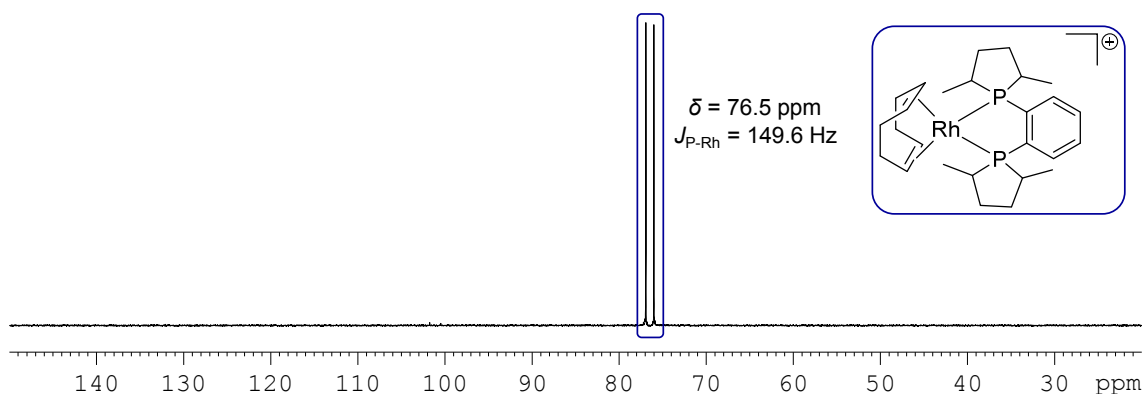


Abbildung A 14. ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{Me-DUPHOS})(\text{COD})]\text{BF}_4$ in $\text{MeOH-}d_4$ unter Standardbedingungen. Vor dem Lösen wird der Komplex 60 min der Luft ausgesetzt.

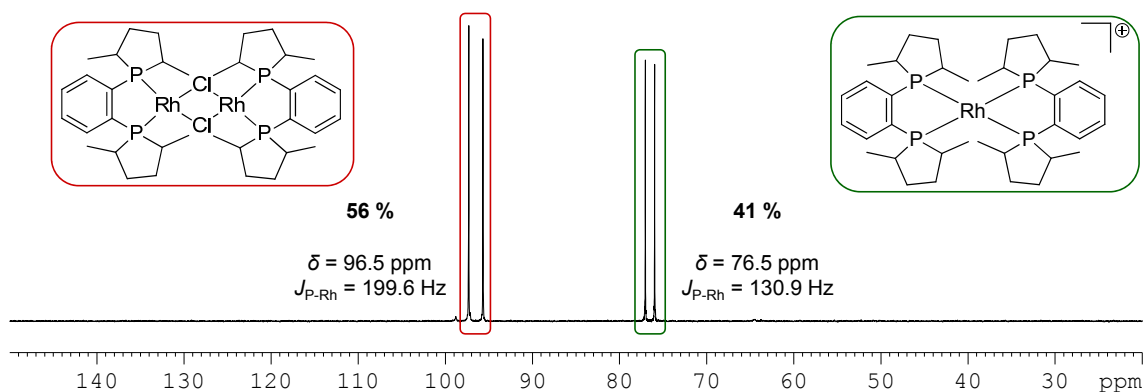


Abbildung A 15. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (2) und Me-DUPHOS in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

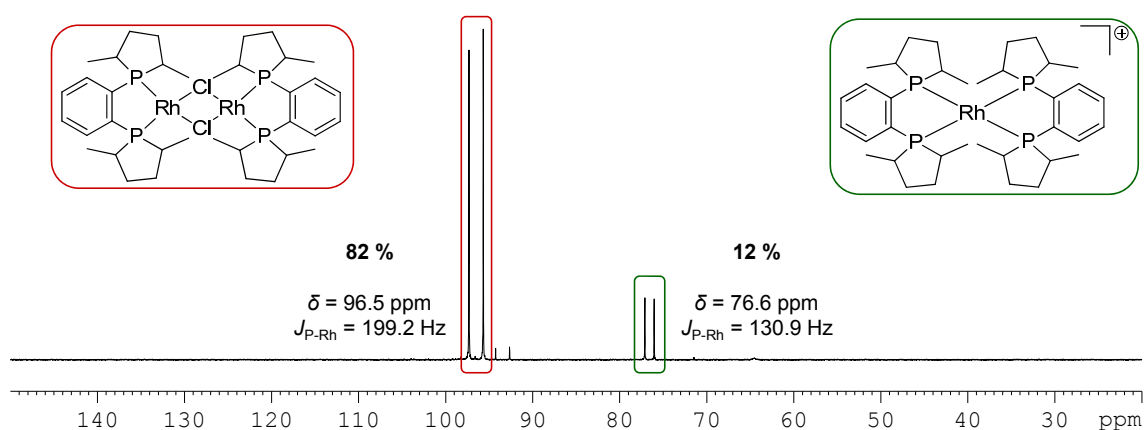


Abbildung A 16. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (3) und Me-DUPHOS in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

DPPP (1,3-Bis(diphenylphosphino)propan)

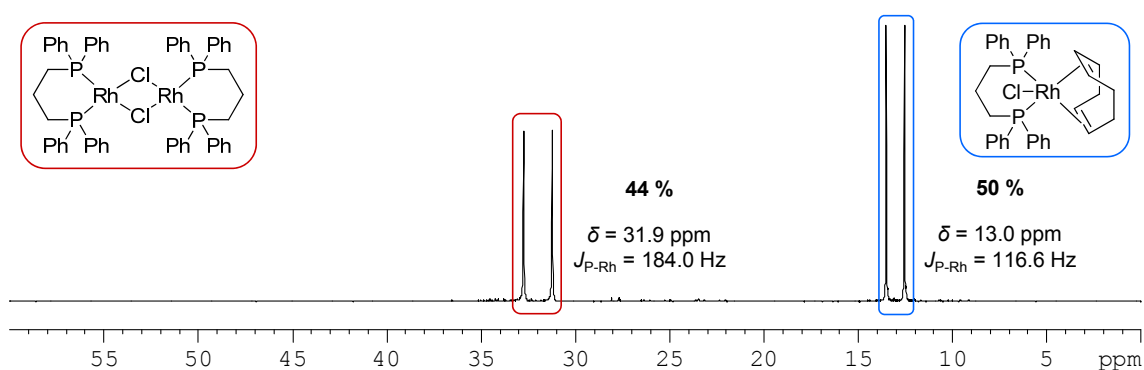


Abbildung A 17. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung des *in situ* Ligandenaustausches von $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (1) mit DPPP in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

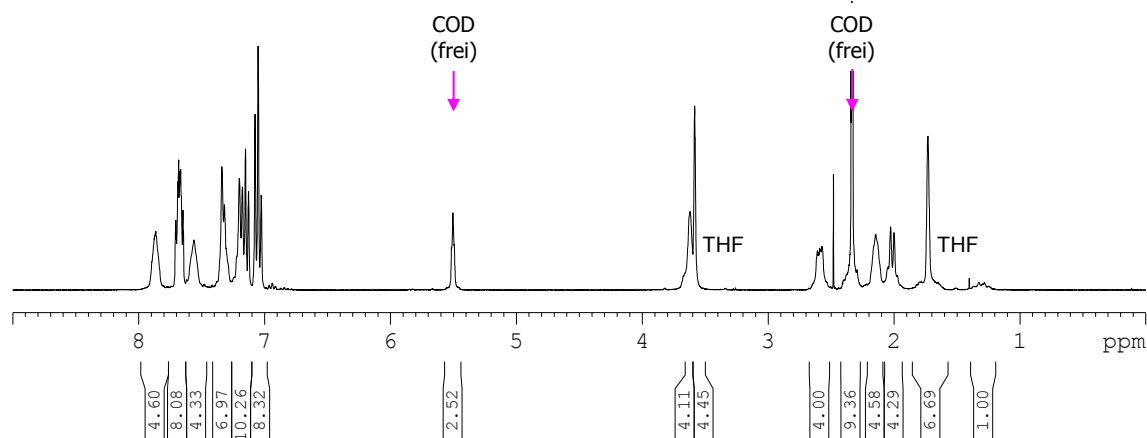


Abbildung A 18. ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung des *in situ* Ligandenaustausches von $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**1**) mit DPPP in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

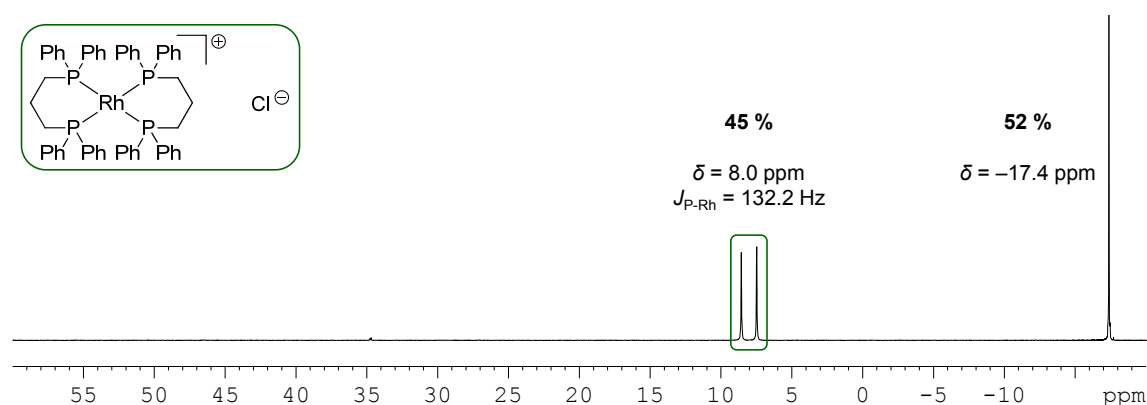


Abbildung A 19. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ und $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$ in $\text{THF-}d_8$ (Abbildung A 17) nach der Zugabe von weiterem Liganden DPPP.

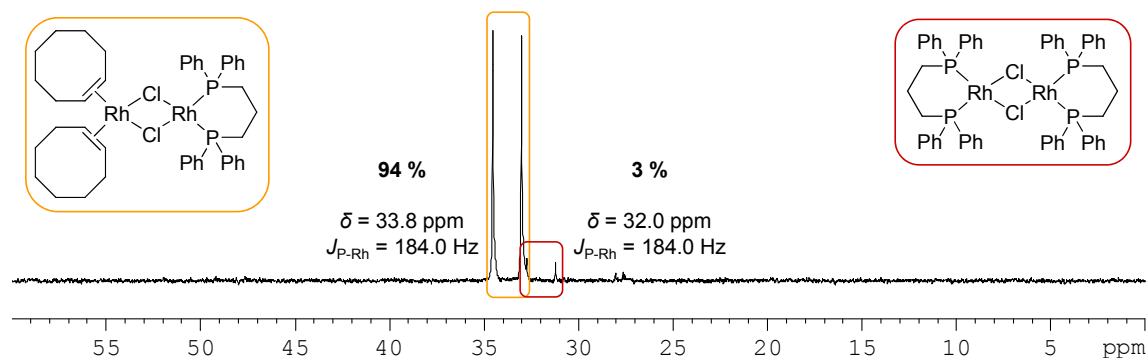


Abbildung A 20. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung des *in situ* Ligandenaustausches von $[\text{Rh}(\text{COE})_2(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**3**) mit DPPP im Verhältnis 1 : 1 in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

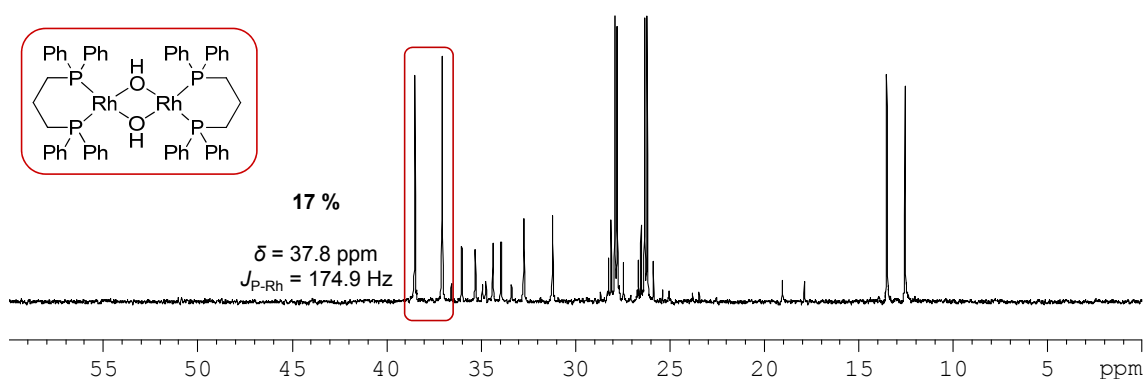


Abbildung A 21. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung des *in situ* Ligandenaustausches von $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-OH})_2]_2$ (4) mit DPPP in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

DPPB (1,4-Bis(diphenylphosphino)butan)

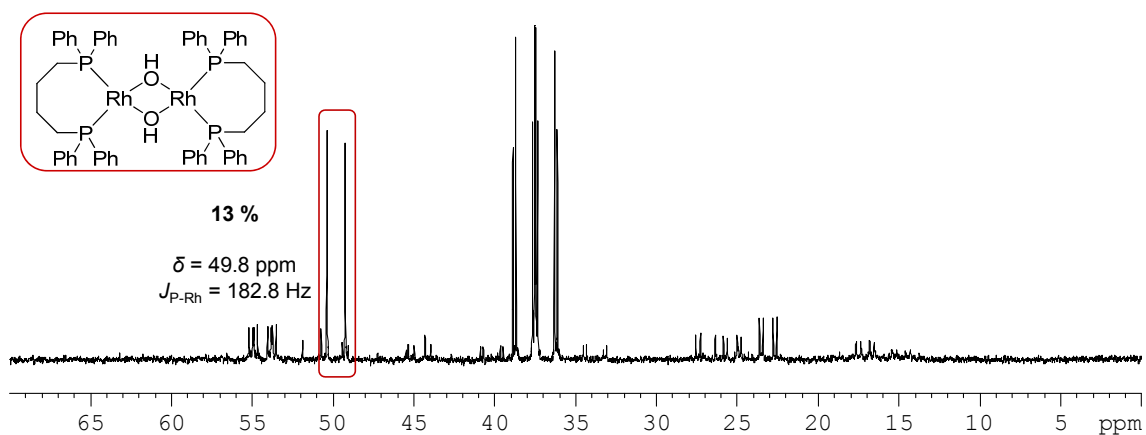


Abbildung A 22. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung des *in situ* Ligandenaustausches von $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-OH})_2]_2$ (4) mit DPPB in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

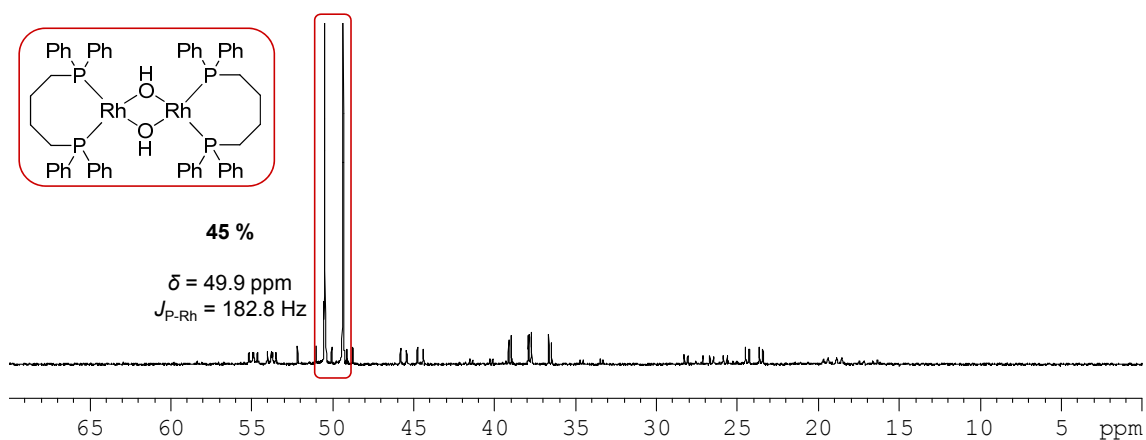
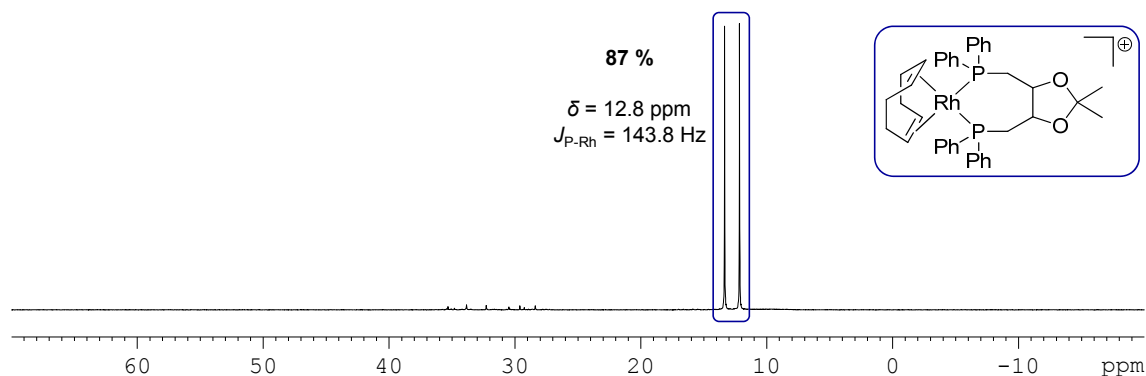
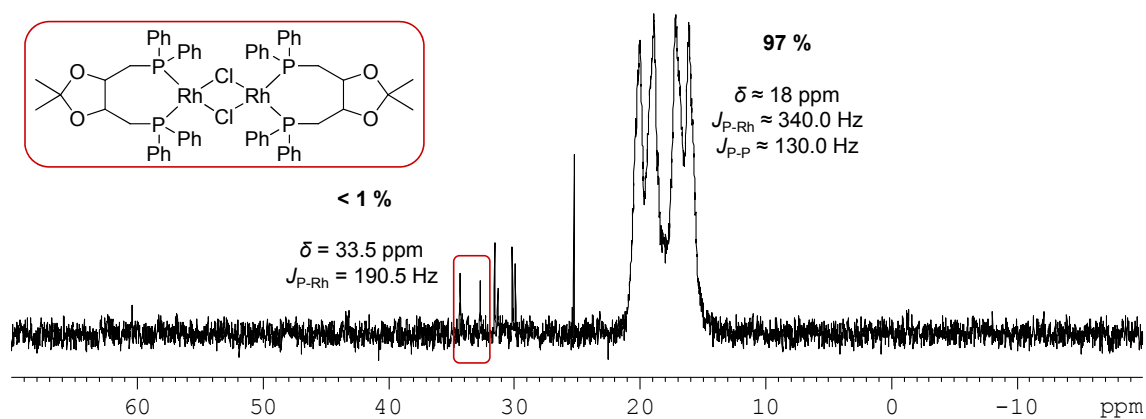
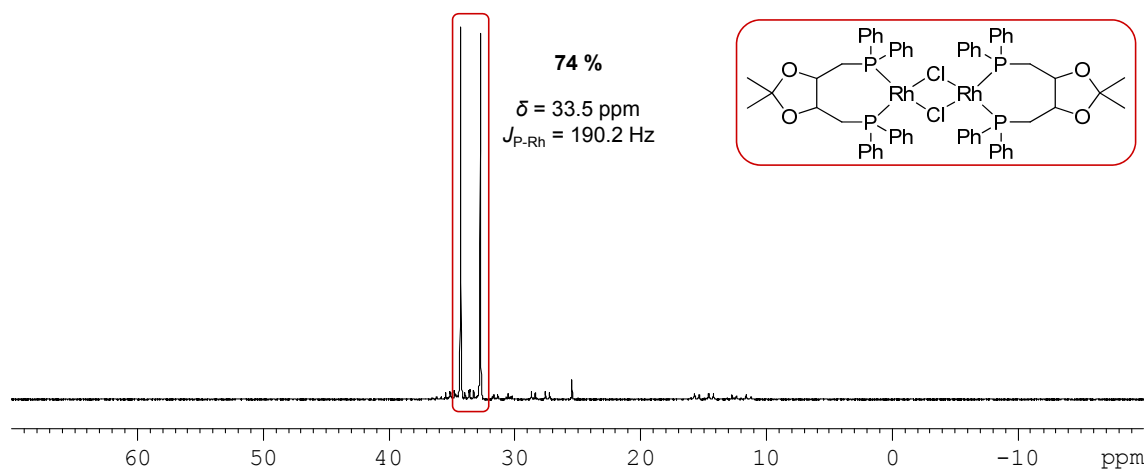


Abbildung A 23. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung des *in situ* Ligandenaustausches von $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-OH})_2]_2$ (4) mit DPPB in $\text{Toluol-}d_8$ unter Standardbedingungen.

DIOP (4,5-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxalan)Abbildung A 24. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (1) und DIOP in $\text{MeOH-}d_4$ unter Standardbedingungen.Abbildung A 25. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (2) und DIOP in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.Abbildung A 26. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (3) und DIOP in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

BINAP (2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl)

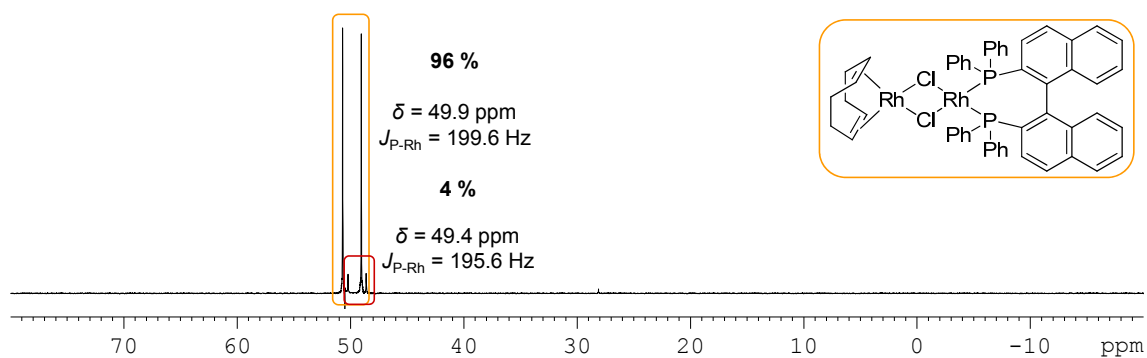


Abbildung A 27. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der COD-Vorstufe (**1**) und BINAP im Verhältnis 1 : 1 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ unter Standardbedingungen.

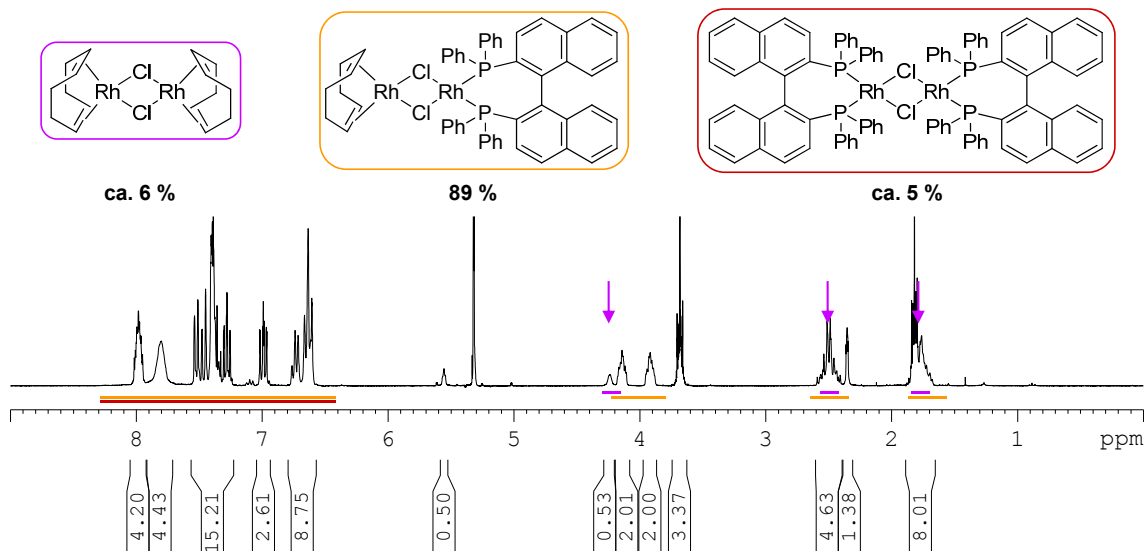


Abbildung A 28. ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus der COD-Vorstufe (**1**) und BINAP im Verhältnis 1 : 1 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ unter Standardbedingungen.

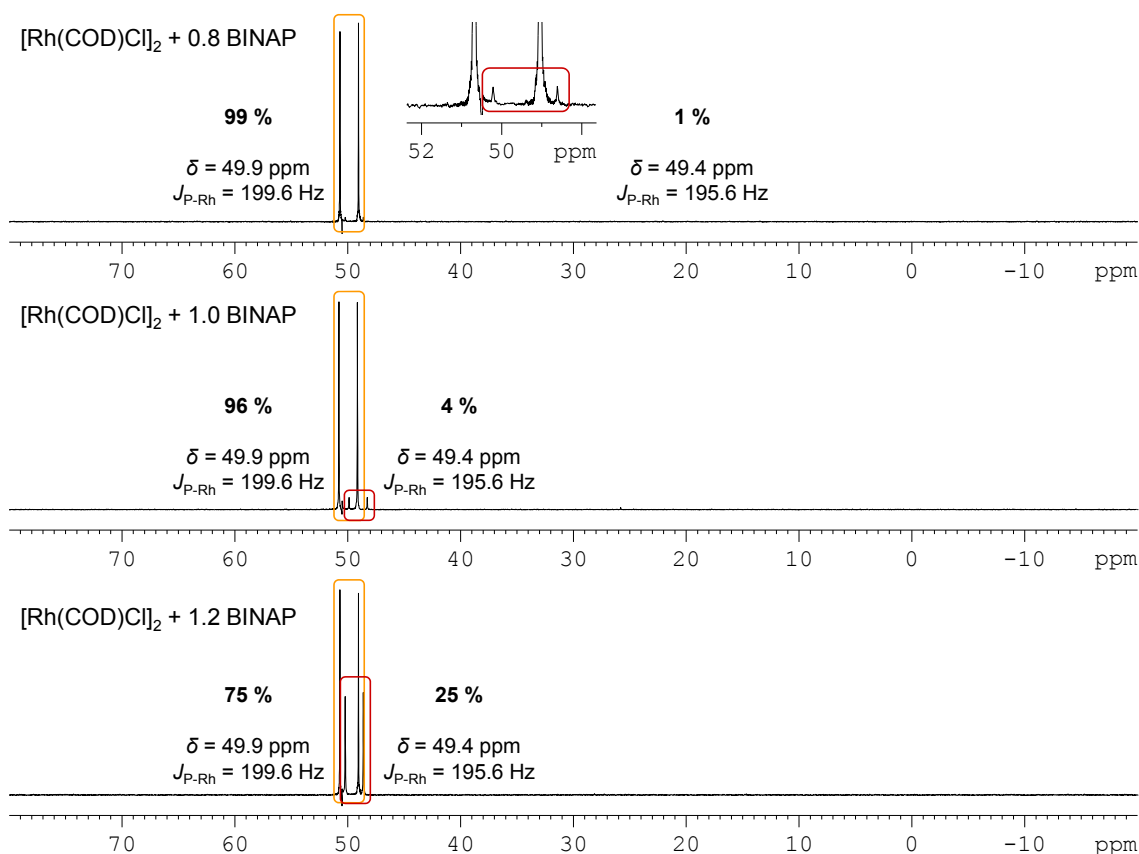


Abbildung A 29. ³¹P-NMR-Spektren der Reaktionslösung aus der COD-Vorstufe (1) und BINAP bei verschiedenen Verhältnissen in CH₂Cl₂-d₂ unter Standardbedingungen.

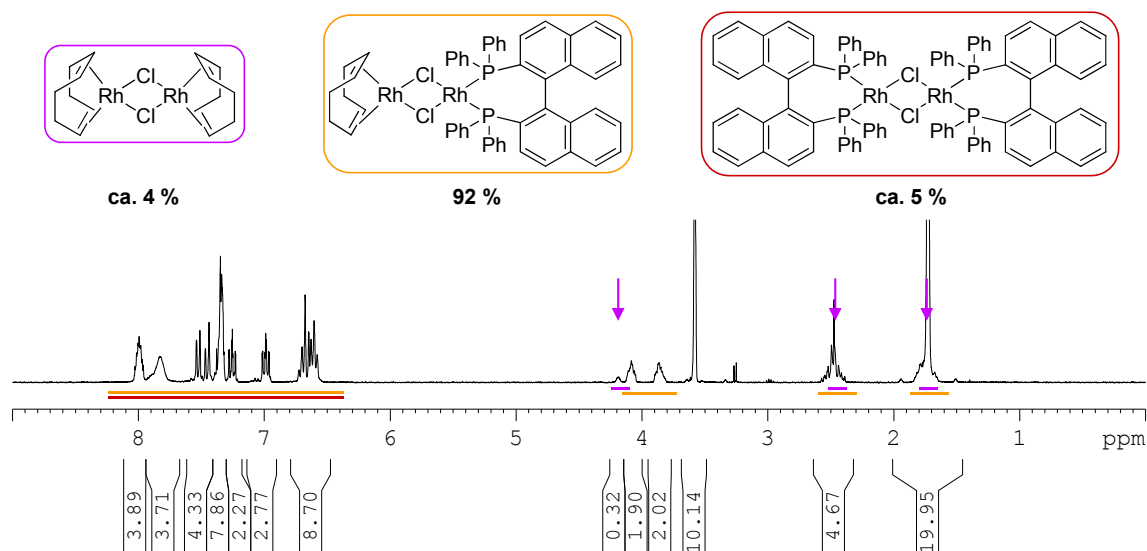


Abbildung A 30. ¹H-NMR-Spektrum der in THF-d₈ bei Raumtemperatur gelösten Kristalle von [(BINAP)Rh(μ₂-Cl)₂Rh(COD)].

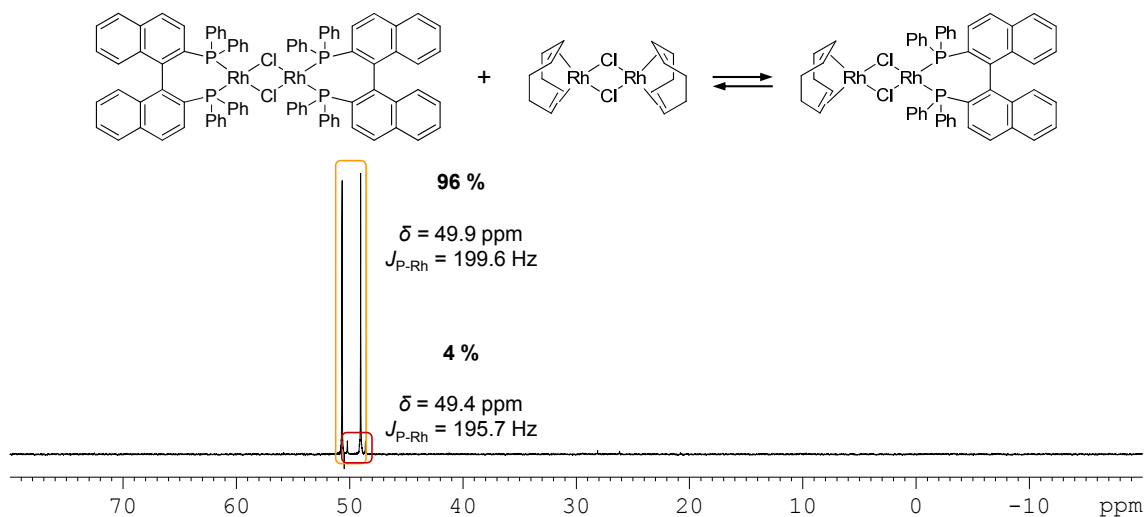


Abbildung A 31. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ und $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

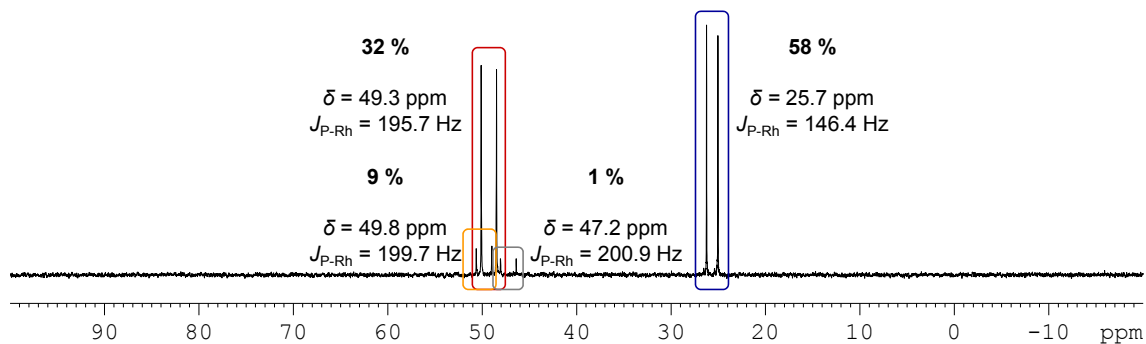


Abbildung A 32. ^{31}P -NMR-Spektrum des in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$ aufgenommen Niederschlages des Ligandenaustausches von (1) mit BINAP unter Standardbedingungen in MeOH.

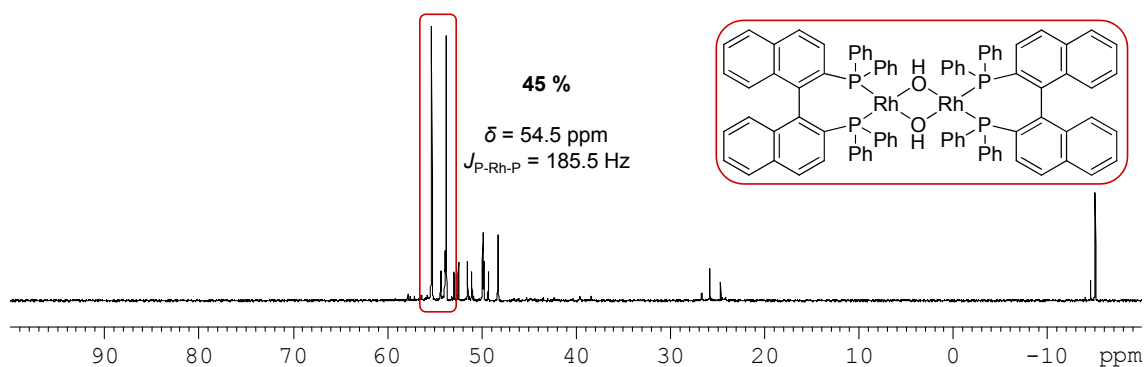
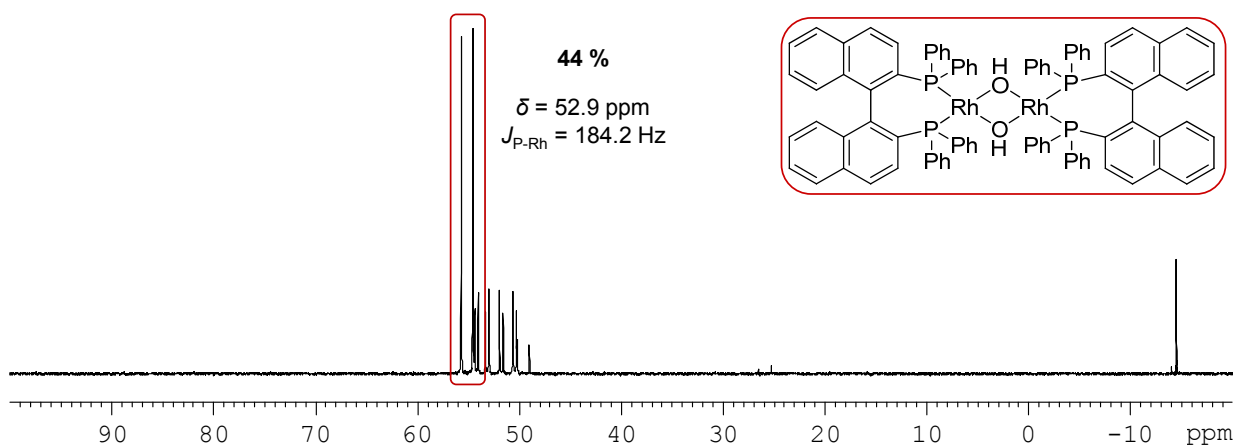
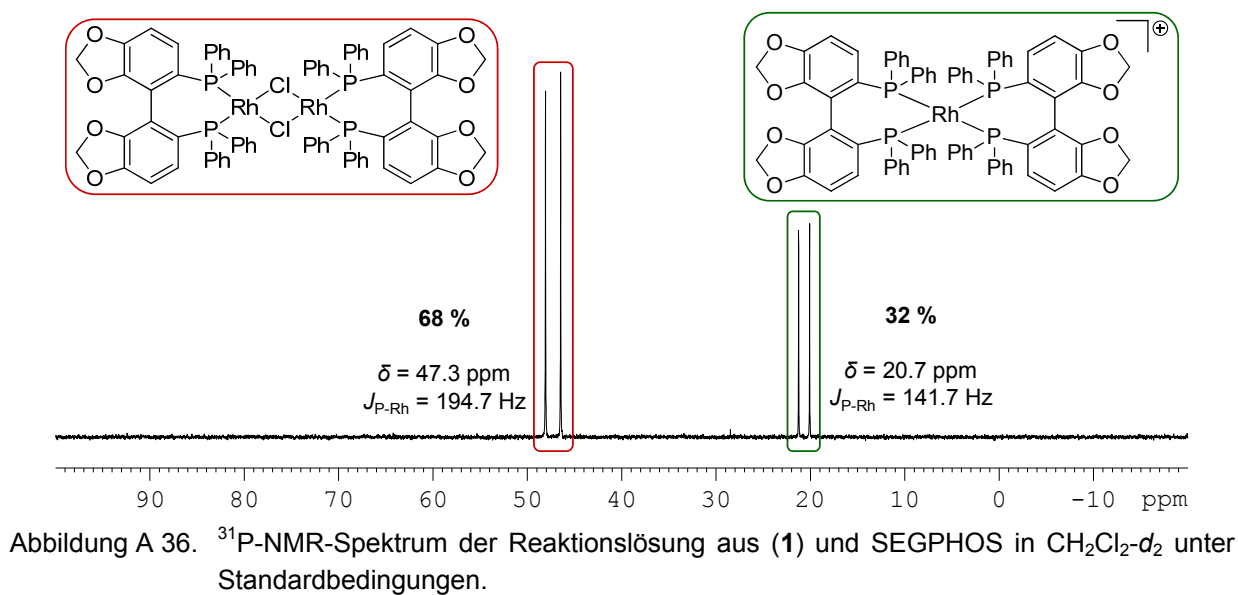
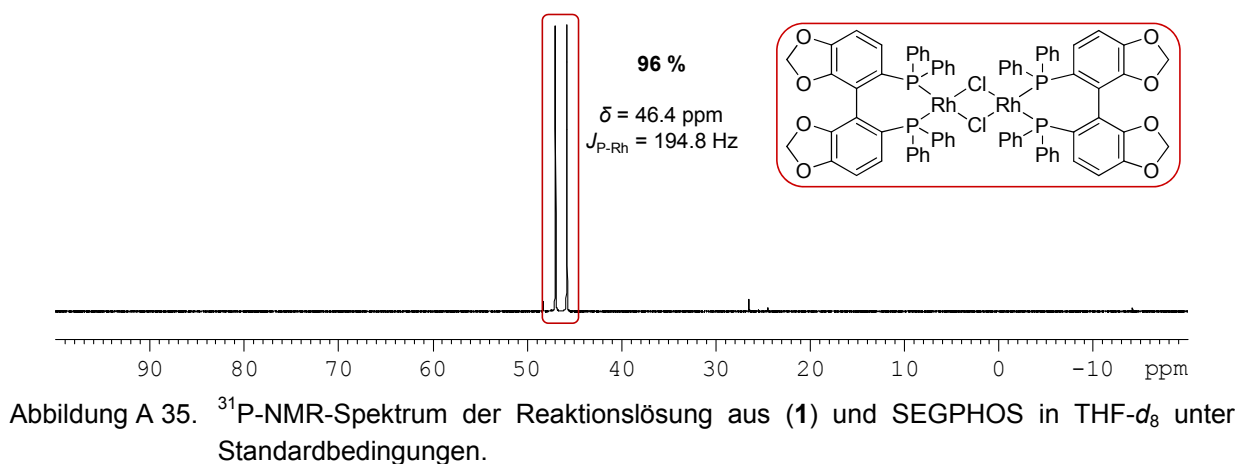


Abbildung A 33. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (4) und BINAP in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.



SEGPPOS (5,5'-Bis(diphenylphosphino)-4,4'-bi-1,3-benzodioxol)



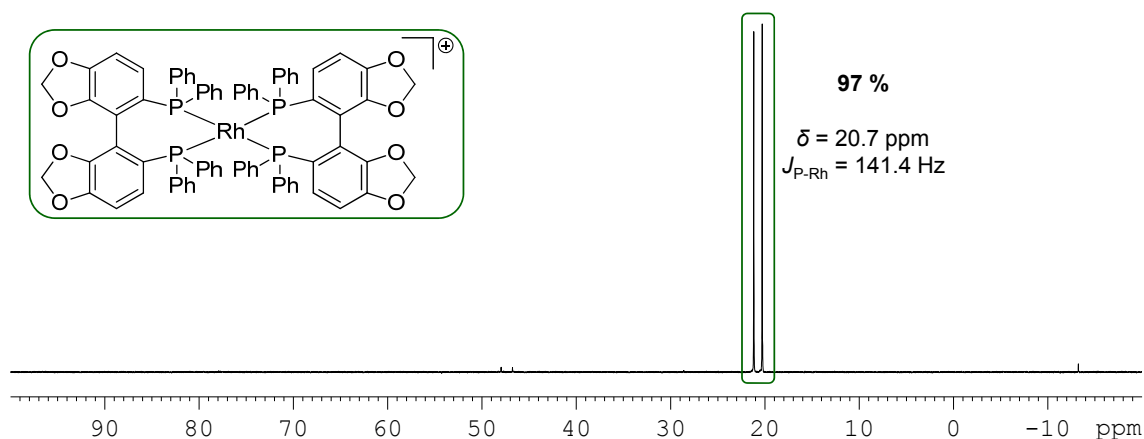


Abbildung A 37. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (1) und SEGPHOS im Verhältnis 1 : 4 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$ unter Standardbedingungen.

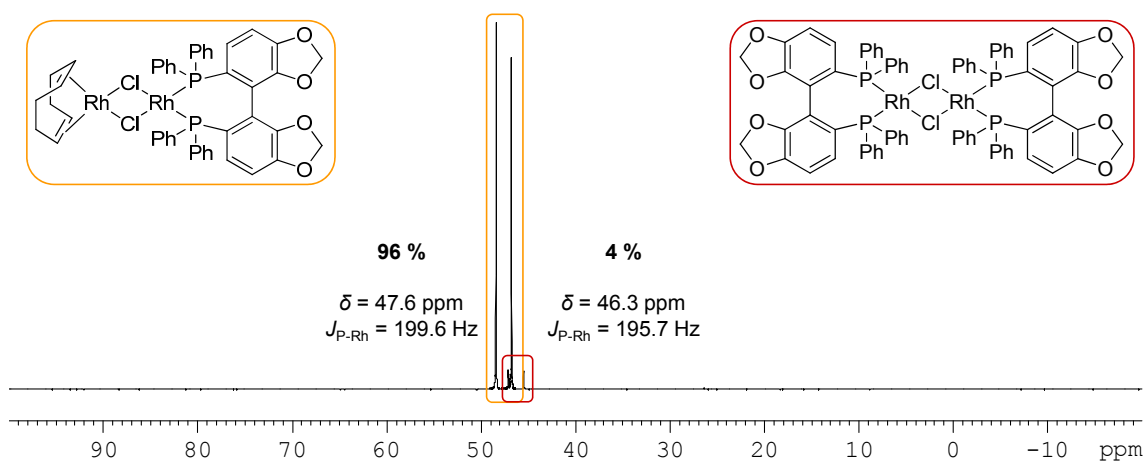


Abbildung A 38. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (1) und SEGPHOS im Verhältnis 1 : 1 in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

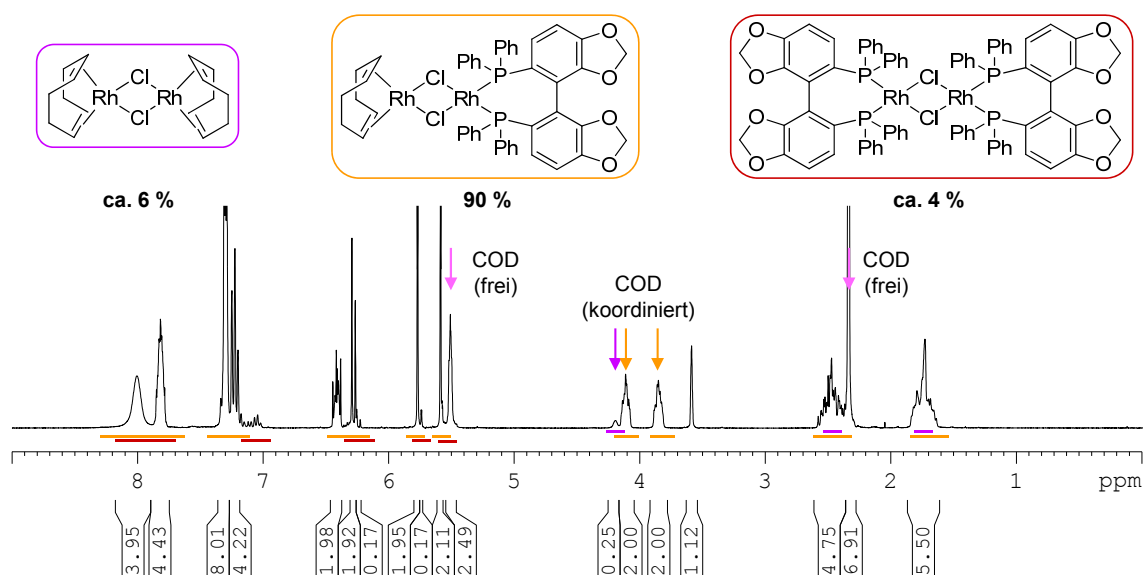


Abbildung A 39. ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (1) und SEGPHOS im Verhältnis 1 : 1 in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

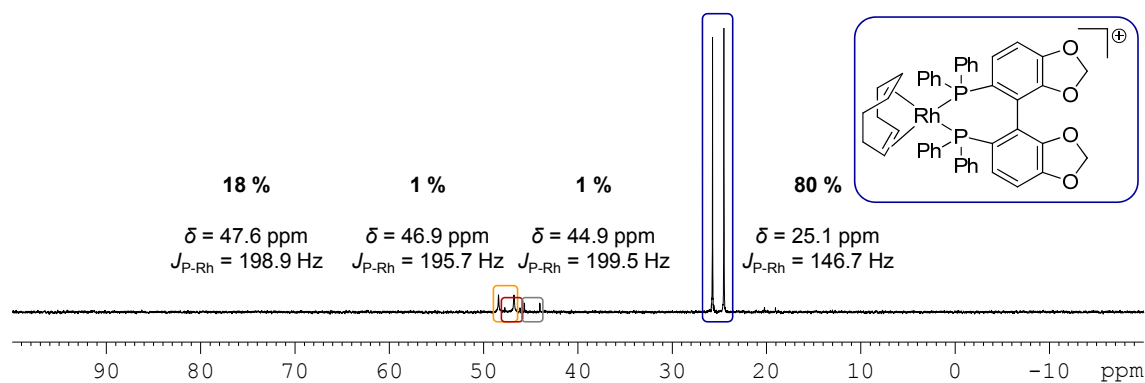


Abbildung A 40. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (1) und SEGPHOS in $\text{MeOH-}d_4$ unter Standardbedingungen.

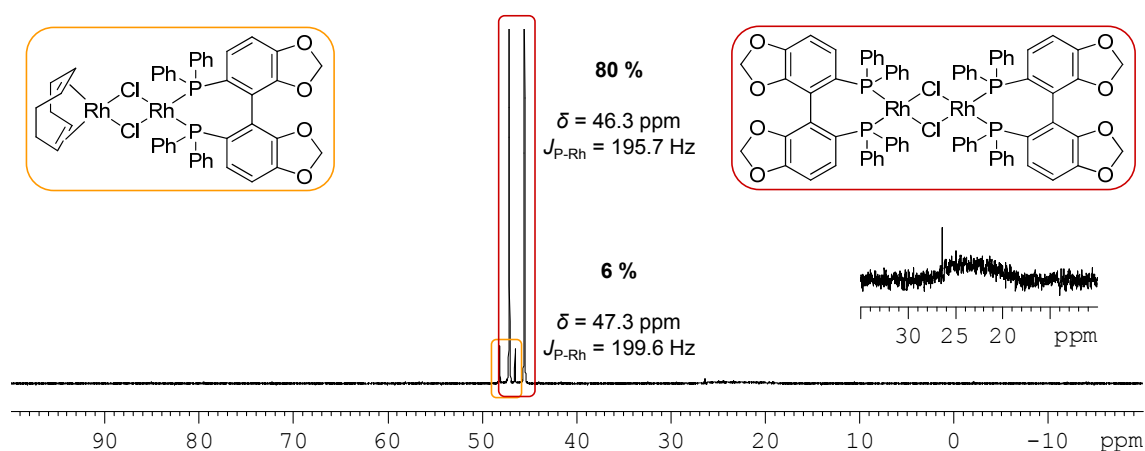


Abbildung A 41. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (2) und SEGPHOS in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

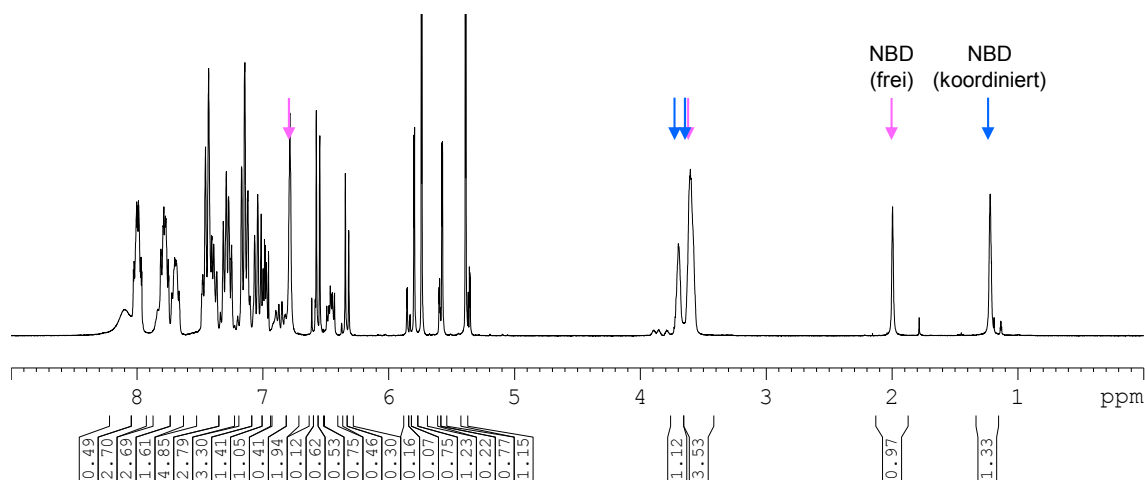


Abbildung A 42 ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (2) und SEGPHOS in $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ unter Standardbedingungen.

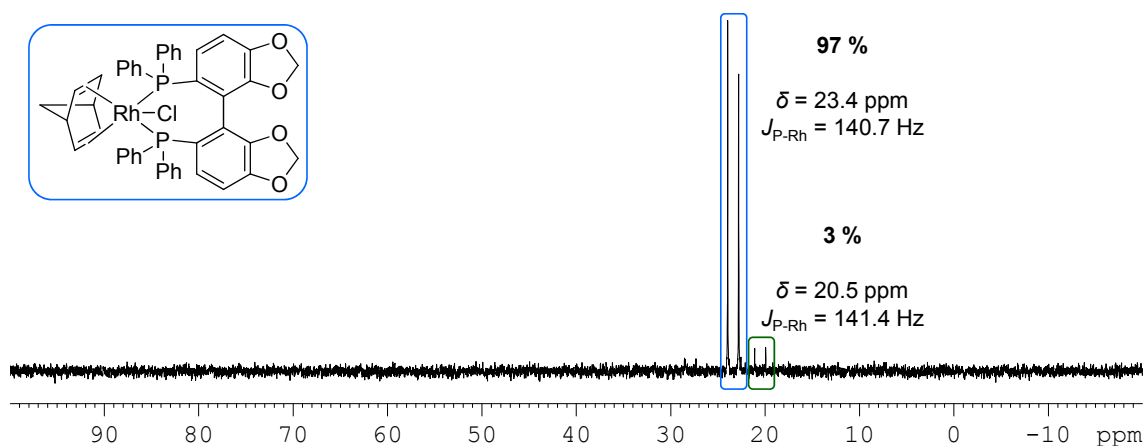


Abbildung A 43. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (2) und SEGPHOS in $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ unter Standardbedingungen nach Zugabe von 100 Äquivalenten NBD.

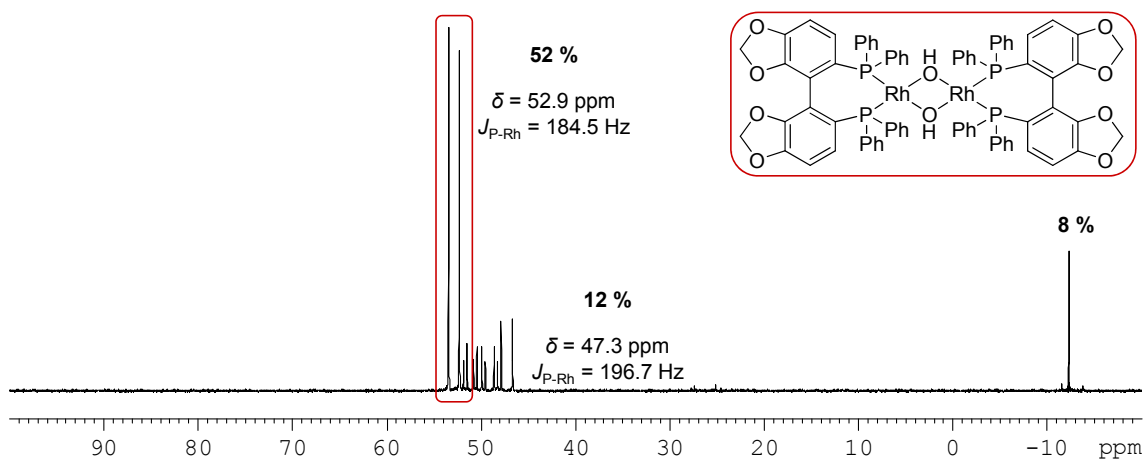


Abbildung A 44. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (4) und SEGPHOS in Toluol- d_8 unter Standardbedingungen.

DM-SEGPHOS (5,5'-Bis[di(3,5-xylyl)phosphino]-4,4'-bi-1,3-benzodioxol)

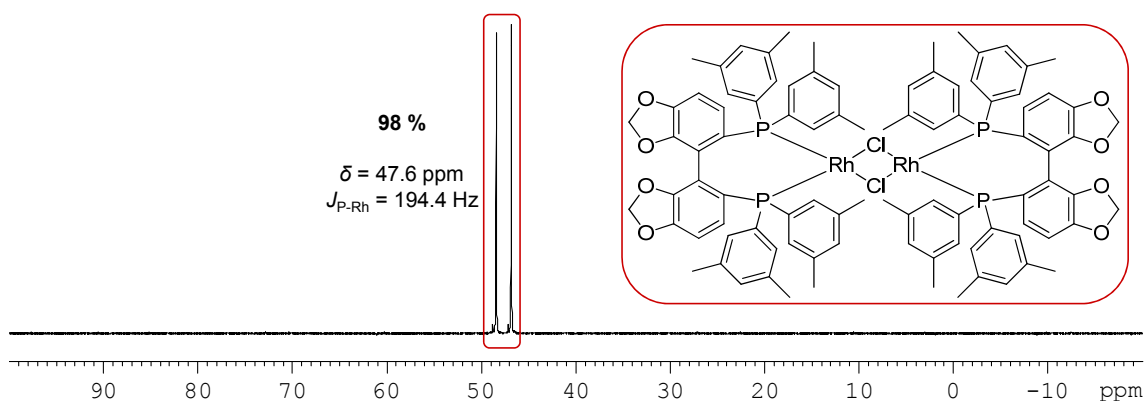


Abbildung A 45. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (1) und DM-SEGPHOS in THF- d_8 unter Standardbedingungen.

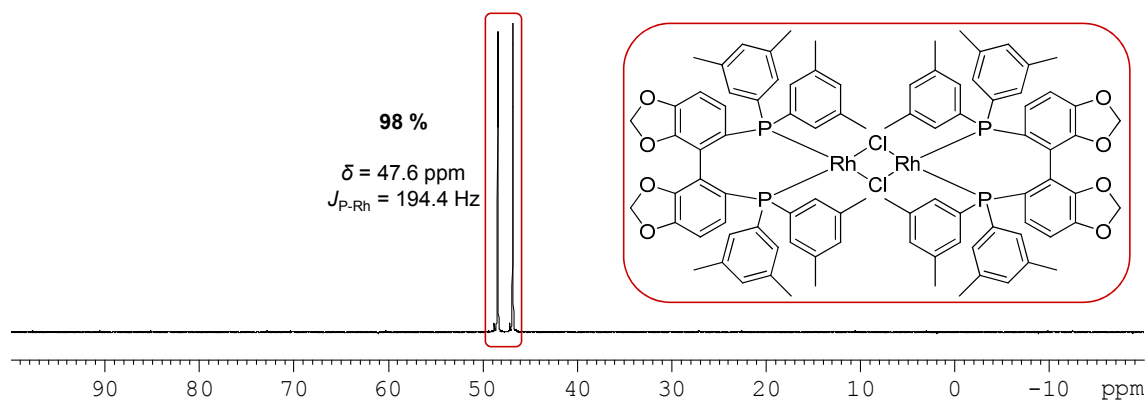


Abbildung A 46. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (1) und DM-SEGPPOS in $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ unter Standardbedingungen.

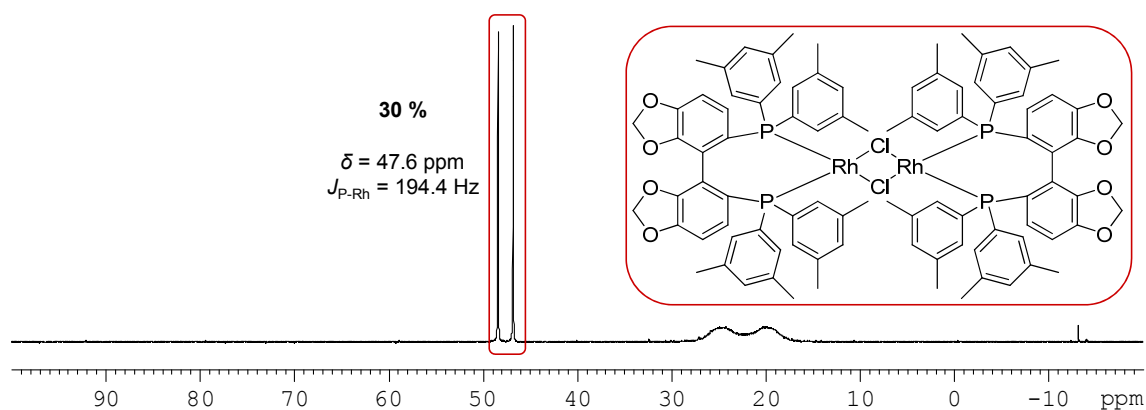


Abbildung A 47. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (2) und DM-SEGPPOS in $\text{THF}-d_8$ unter Standardbedingungen.

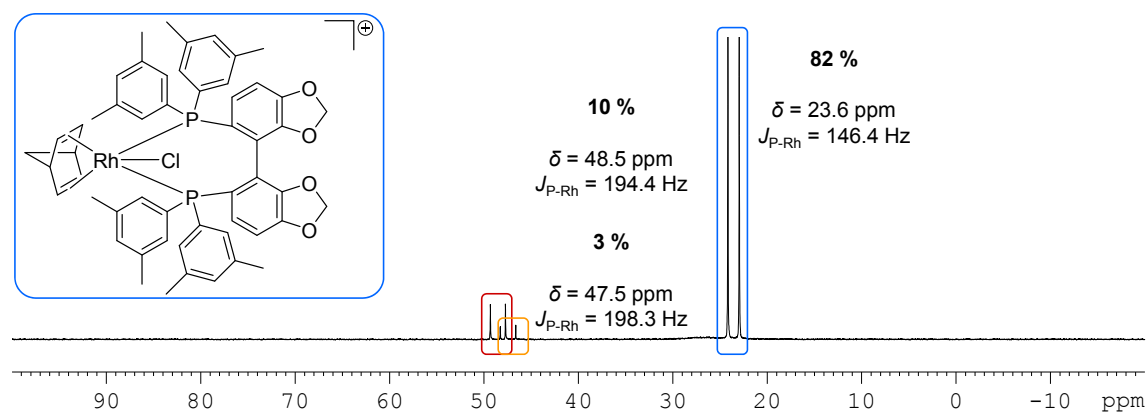


Abbildung A 48. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (2) und DM-SEGPPOS in $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ unter Standardbedingungen.

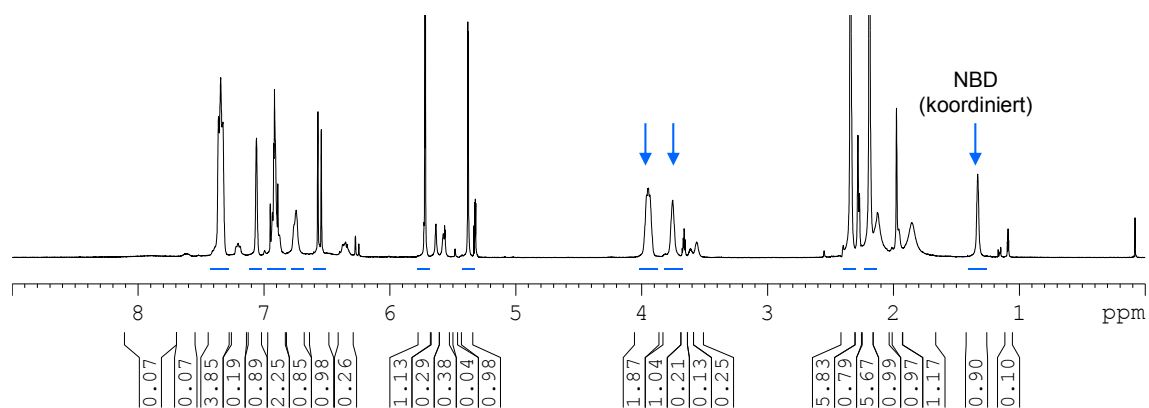


Abbildung A 49. ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (2) und DM-SEGPPOS in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$ unter Standardbedingungen.

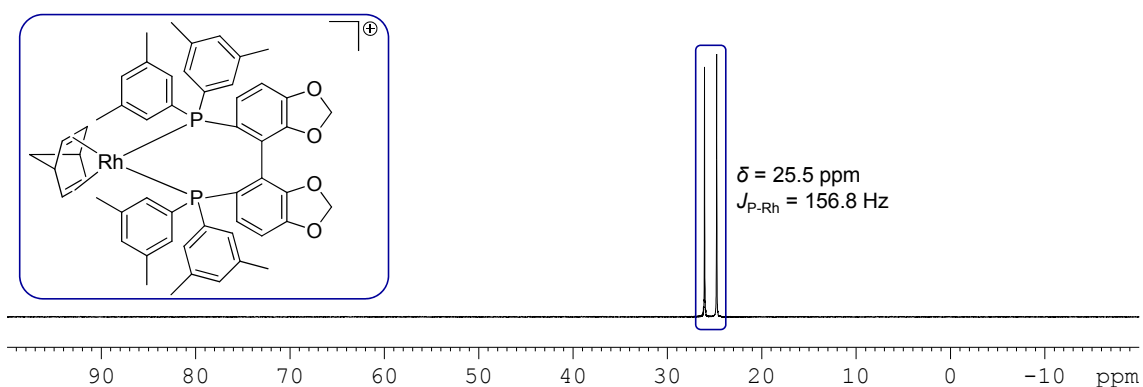


Abbildung A 50. ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{DM-SEGPPOS})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$.

DTBM-SEGPPOS (5,5'-Bis[di(3,5-di-*t*butyl-4-methoxyphenyl)phosphino]-4,4'-bi-1,3-benzodioxol)

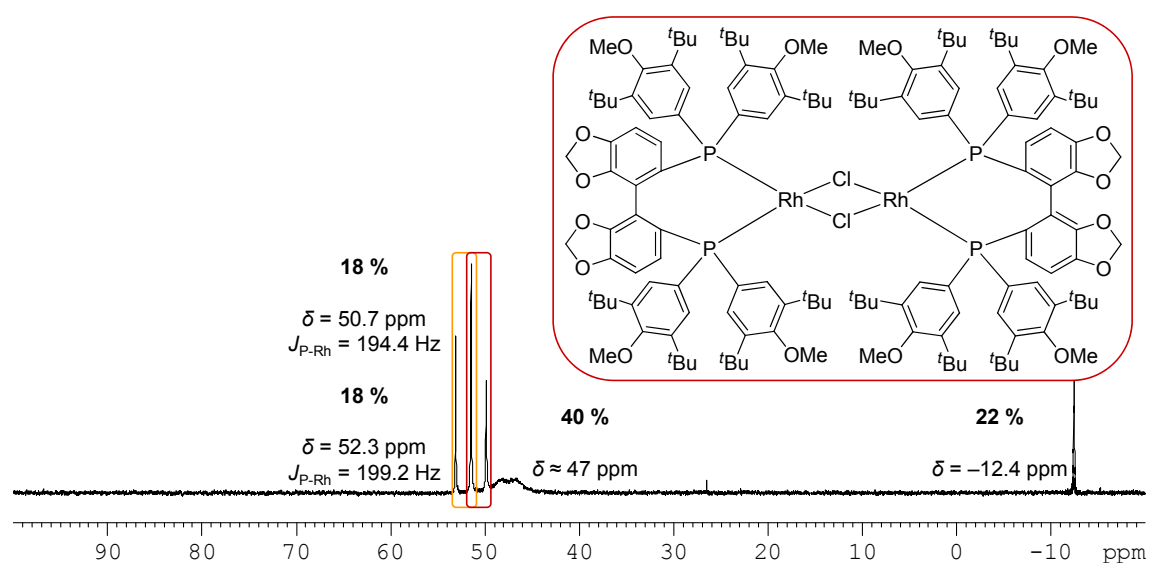


Abbildung A 51. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (1) und DTBM-SEGPPOS in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

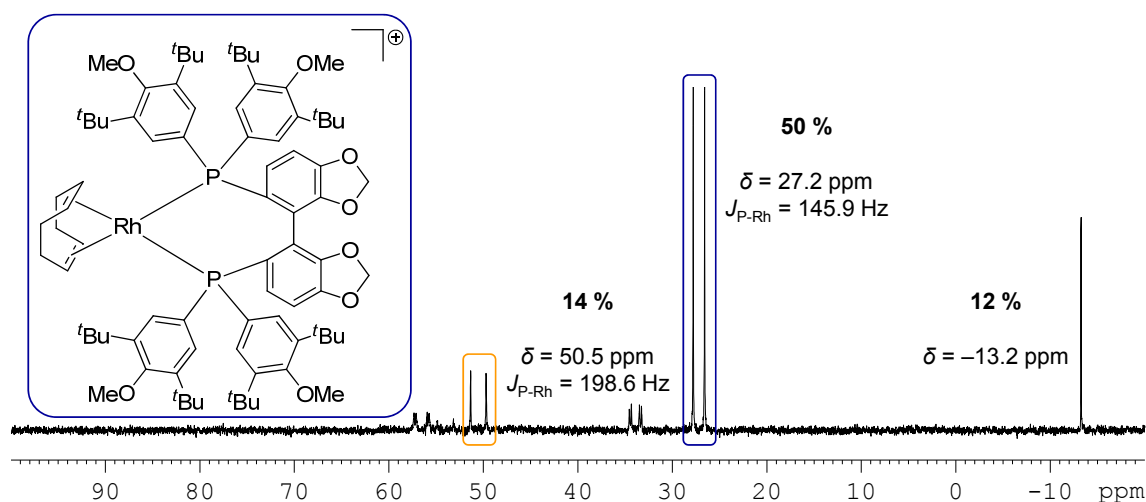


Abbildung A 52. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (1) und DTBM-SEGPHOS in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$ unter Standardbedingungen.

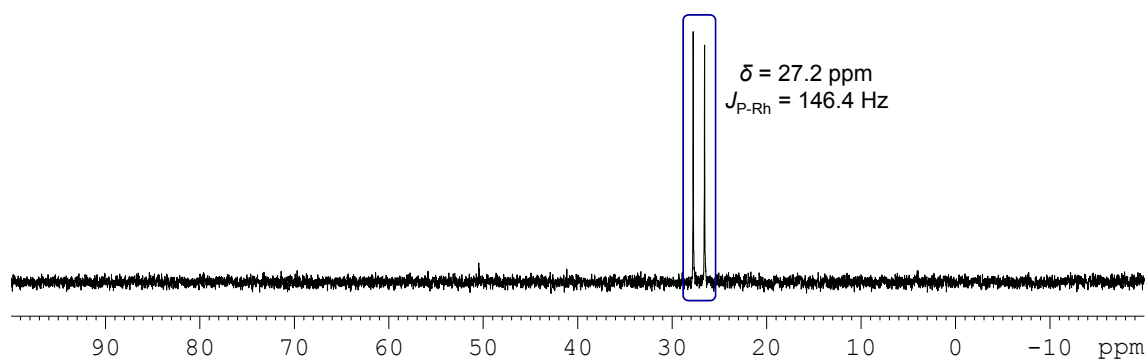


Abbildung A 53. ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{DTBM-SEGPHOS})(\text{COD})]\text{BF}_4$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$.

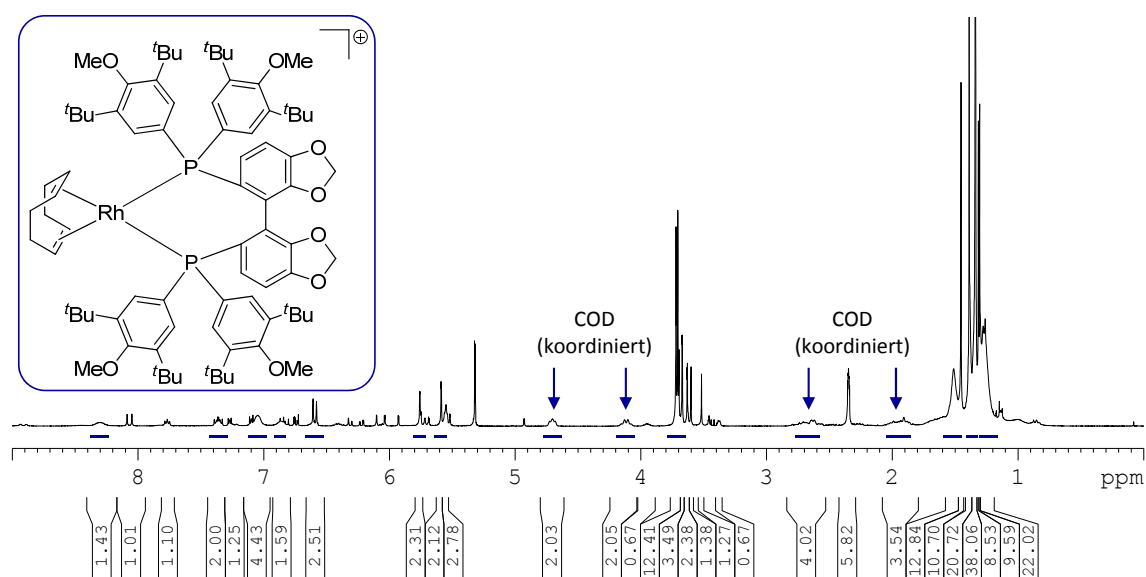


Abbildung A 54. ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (1) und DTBM-SEGPHOS in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$ unter Standardbedingungen.

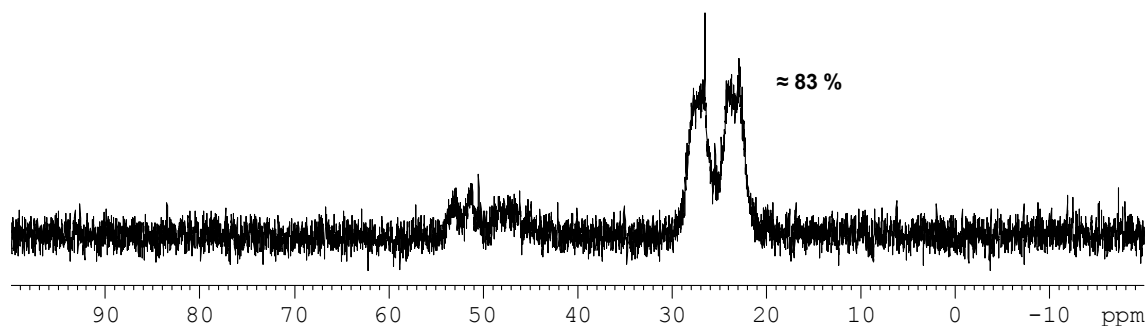


Abbildung A 55. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (2) und DTBM-SEGPPOS in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

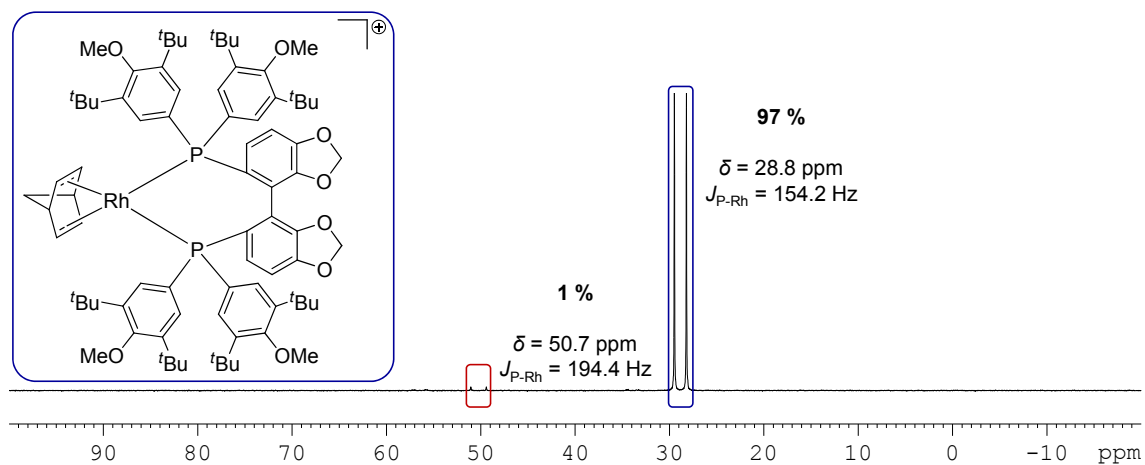


Abbildung A 56. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (2) und DTBM-SEGPPOS in $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ unter Standardbedingungen.

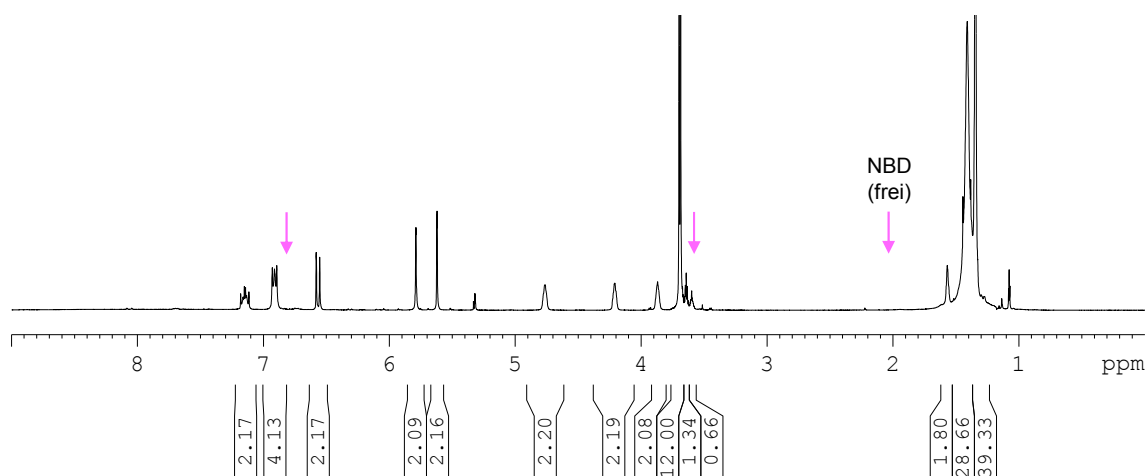
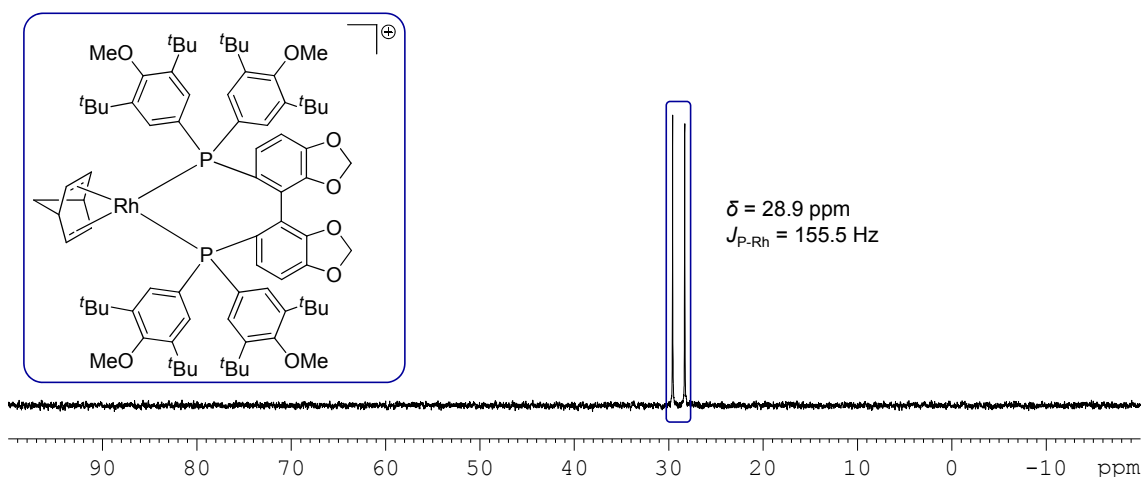
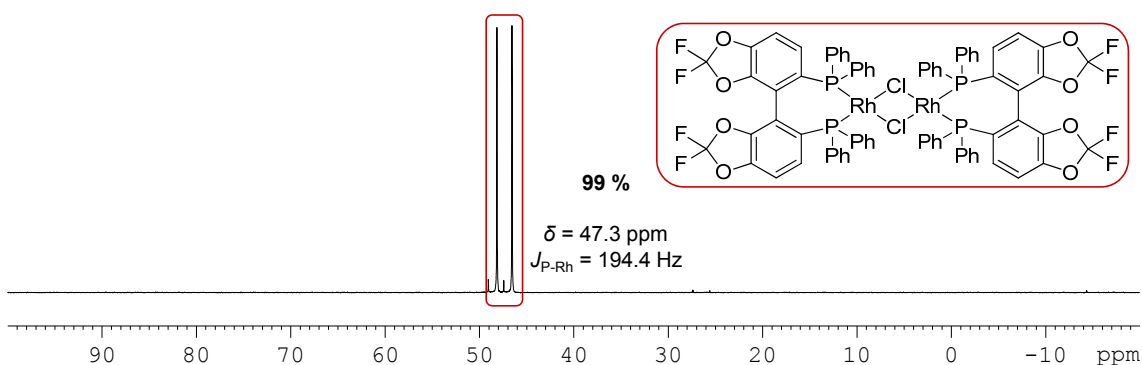
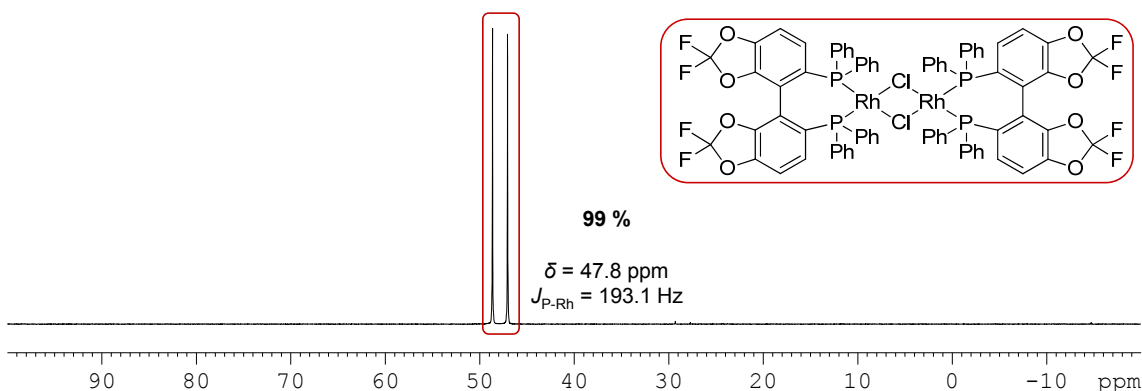


Abbildung A 57. ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (2) und DTBM-SEGPPOS in $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ unter Standardbedingungen.

Abbildung A 58. ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{DTBM-SEGPHOS})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$.

DIFLUORPHOS (5,5'-Bis(diphenylphosphino)-2,2',2',2'-tetrafluoro-4,4'-bi-1,3-benzodioxol)

Abbildung A 59. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (1) und DIFLUORPHOS in $\text{THF}-d_8$ unter Standardbedingungen.Abbildung A 60. ^{31}P -NMR Spektrum der Reaktionslösung aus (1) und DIFLUORPHOS in $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ unter Standardbedingungen.

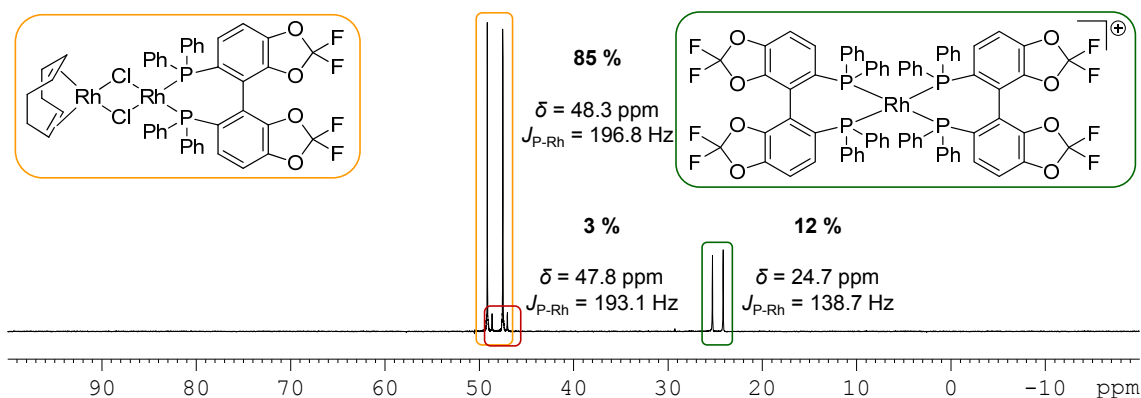


Abbildung A 61. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (1) und DIFLUORPHOS im Verhältnis 1 : 1 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$ unter Standardbedingungen.

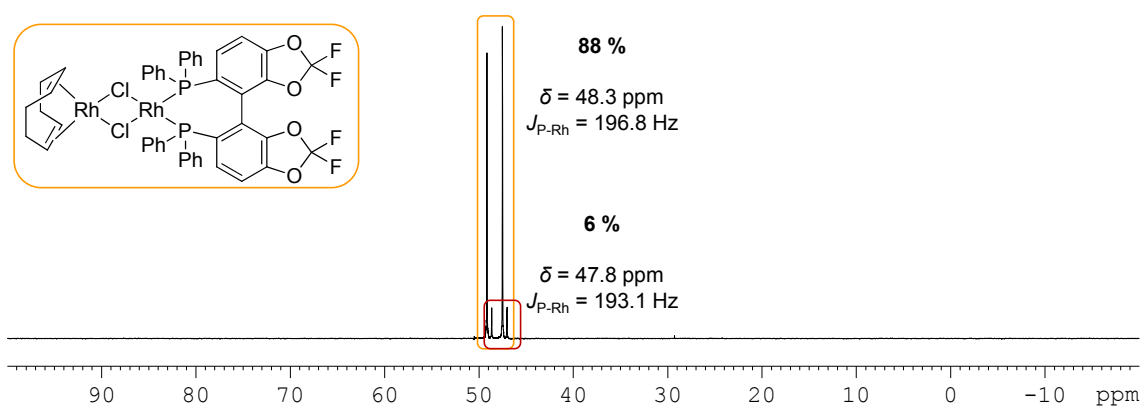


Abbildung A 62. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (1) und DIFLUORPHOS im Verhältnis 1 : 1 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$ unter Standardbedingungen nach 3 Tagen.

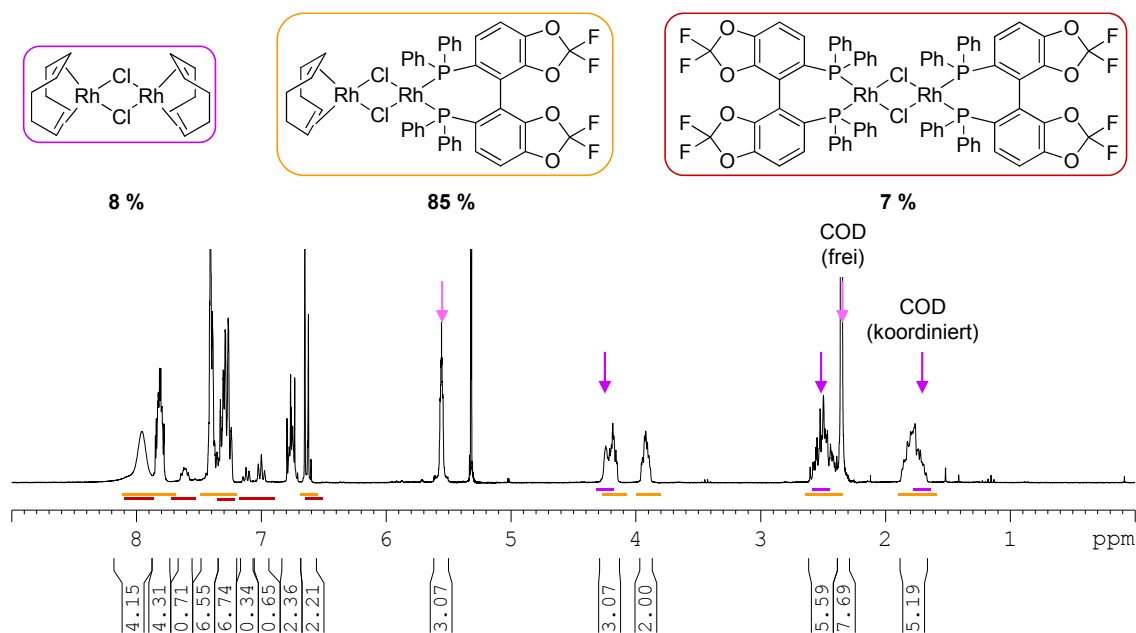


Abbildung A 63. ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (1) und DIFLUORPHOS im Verhältnis 1 : 1 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$ unter Standardbedingungen nach 3 Tagen.

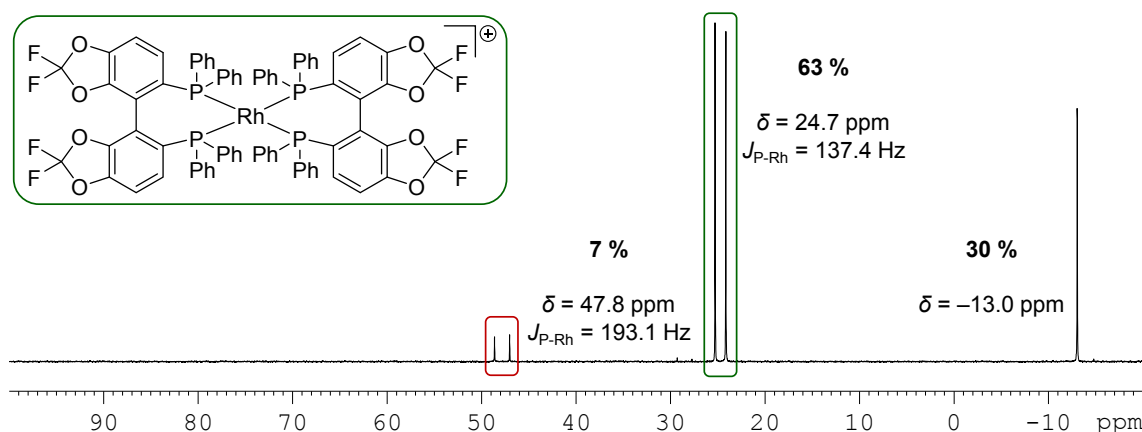


Abbildung A 64. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (1) und DIFLUORPHOS im Verhältnis 1 : 5 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ unter Standardbedingungen.

SYNPHOS (6,6'-Bis(diphenylphosphino)-2,2',3,3'-tetrahydro-5,5'-bi-1,4-benzodioxin)

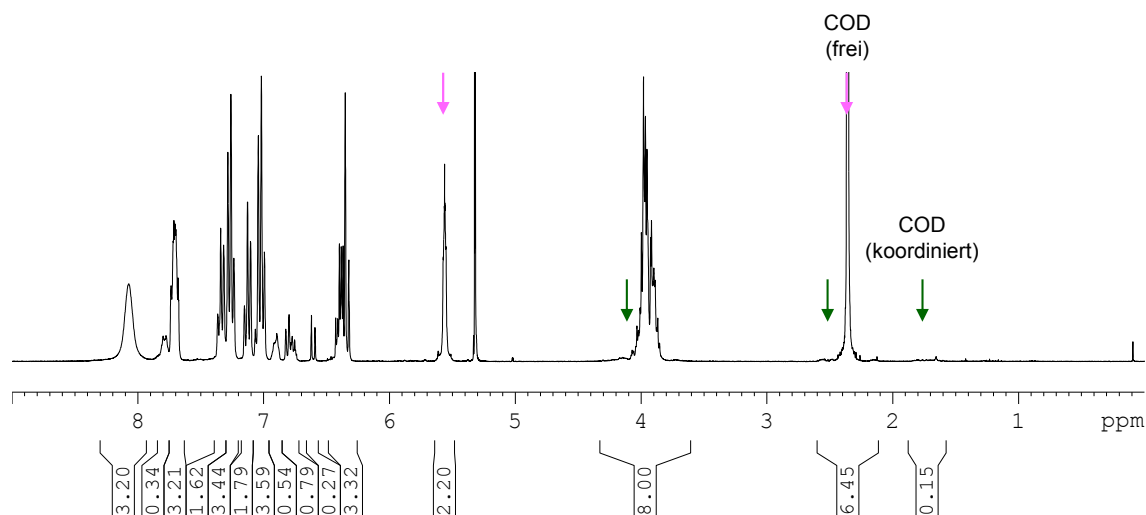


Abbildung A 65. ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung des *in situ* Ligandenaustausches von (1) und SYNPHOS in $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ unter Standardbedingungen.

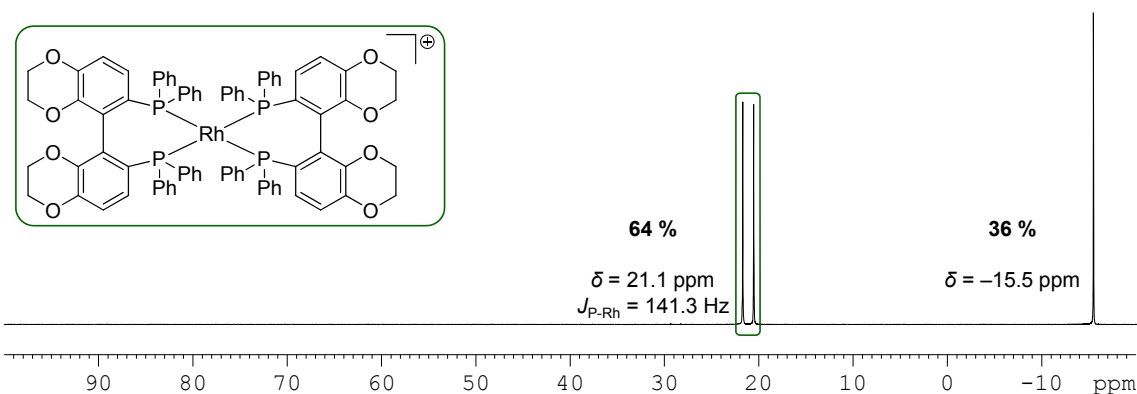


Abbildung A 66. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (1) und SYNPHOS im Verhältnis 1 : 6 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ unter Standardbedingungen.

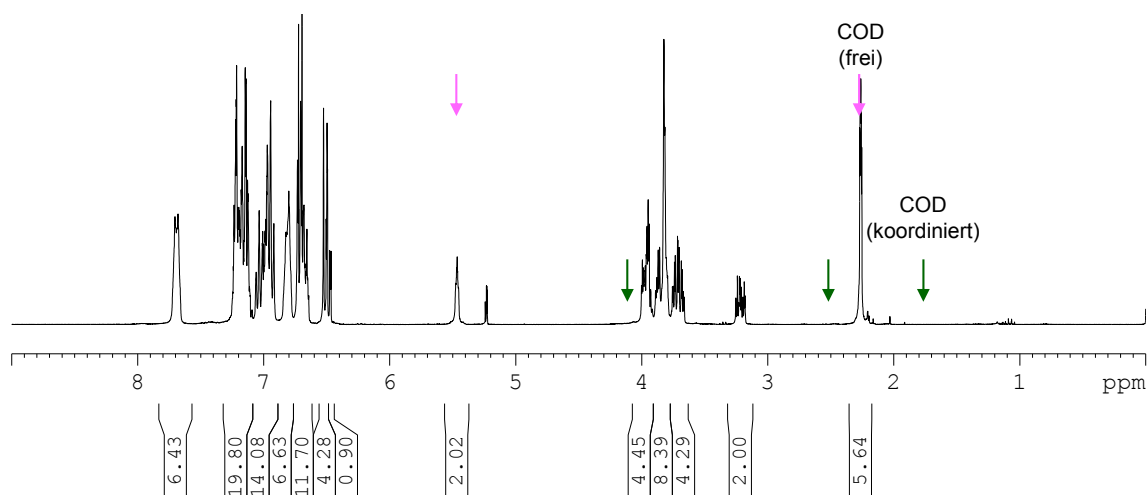


Abbildung A 67. ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (1) und SYNPHOS im Verhältnis 1 : 6 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$ unter Standardbedingungen.

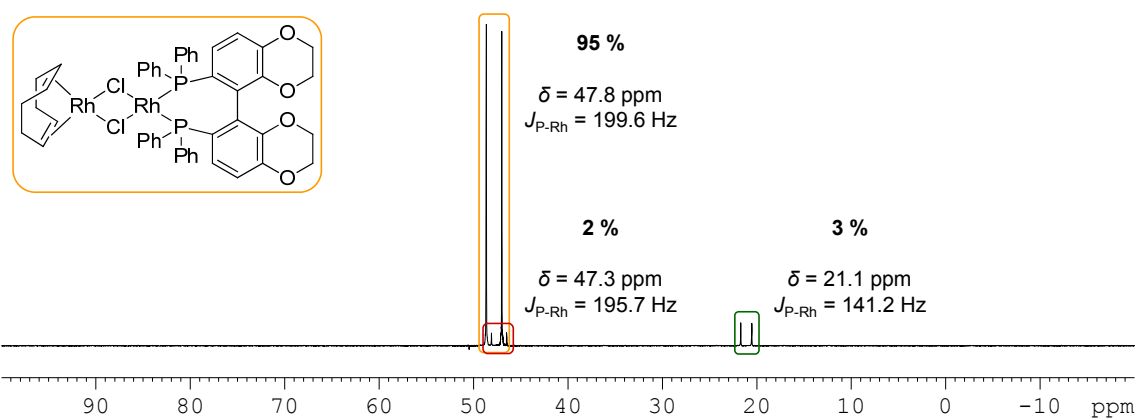


Abbildung A 68. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (1) und SYNPHOS im Verhältnis 1 : 1 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$ unter Standardbedingungen.

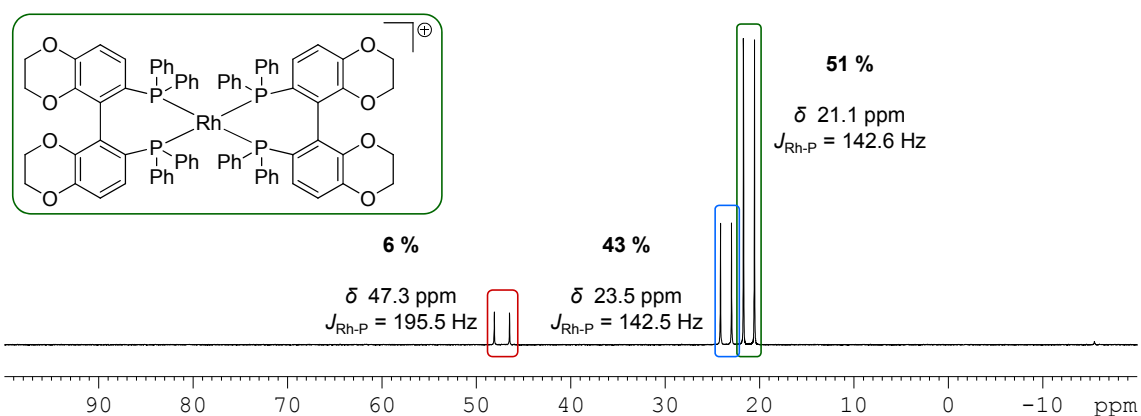


Abbildung A 69. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung des *in situ* Ligandenaustausches von (1) und SYNPHOS in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$ unter Standardbedingungen.

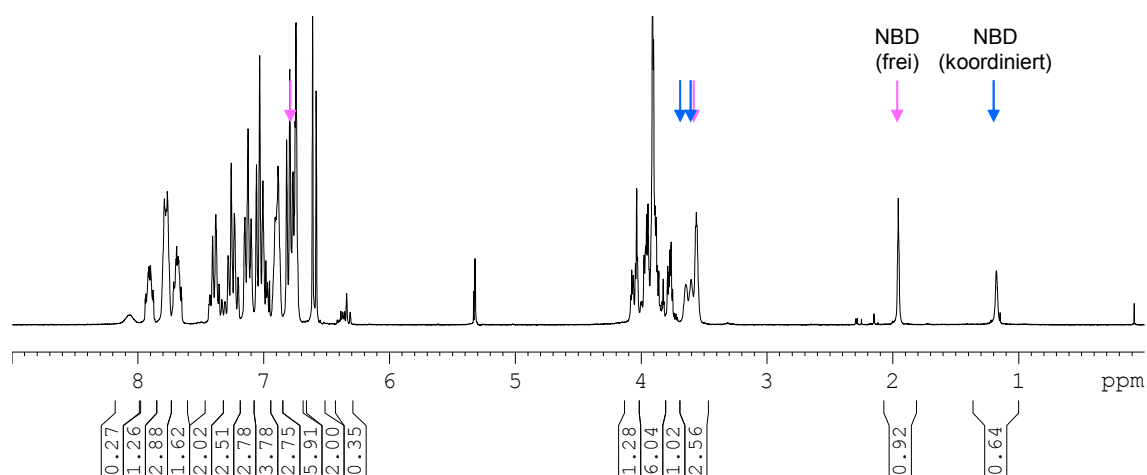


Abbildung A 70. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung des *in situ* Ligandenaustausches von (1) und SYNPHOS in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$ unter Standardbedingungen.

BICP (2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-bicyclopentan)

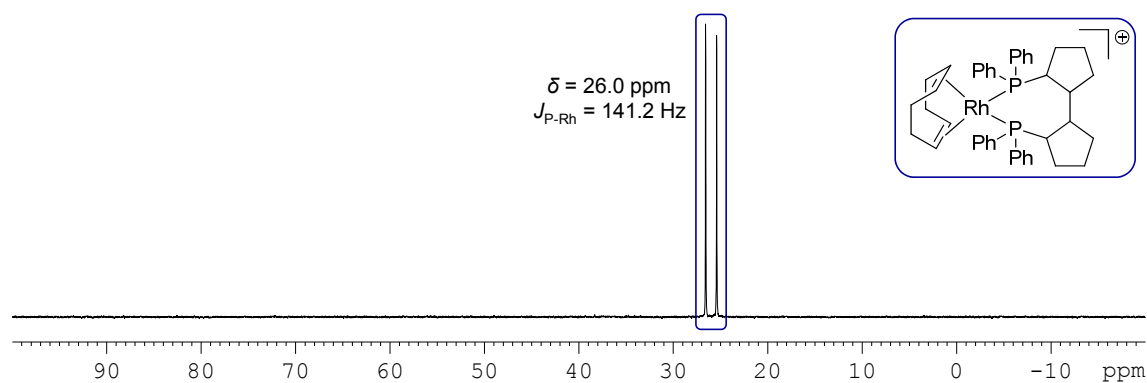


Abbildung A 71. ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{BICP})(\text{COD})]\text{BF}_4$ gelöst in $\text{MeOH-}d_4$.

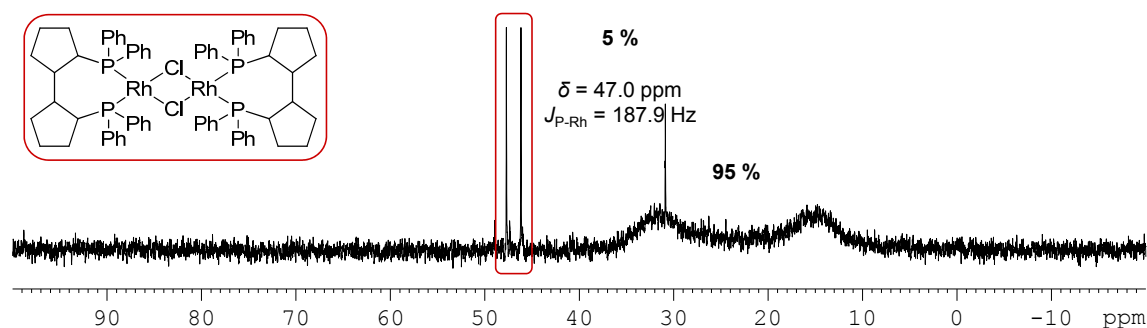


Abbildung A 72. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (2) und BICP in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

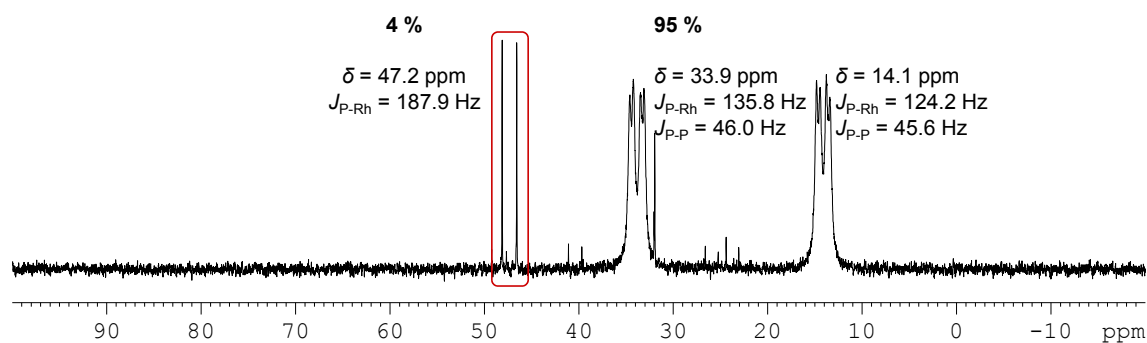


Abbildung A 73. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (2) und BICP in Toluol- d_8 unter Standardbedingungen.

XANTPHOS (4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen)

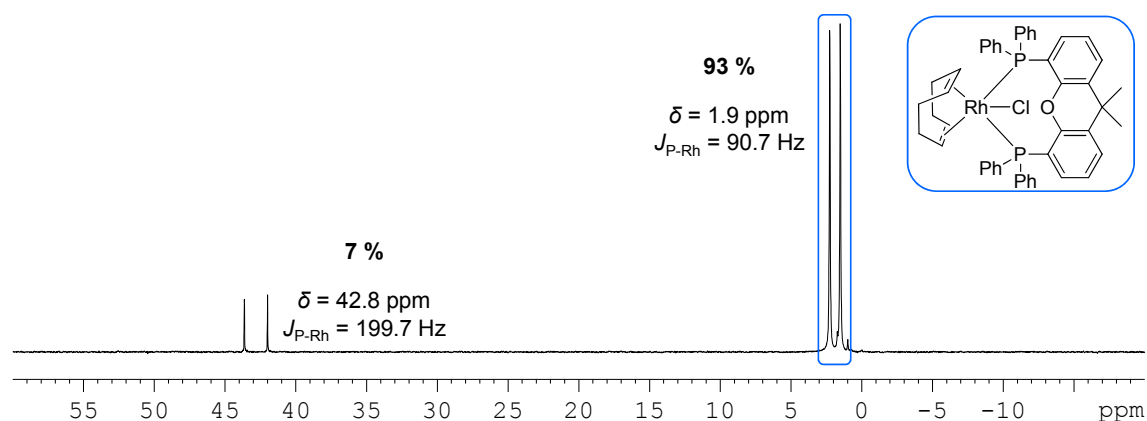


Abbildung A 74. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (1) und XANTPHOS in THF- d_8 unter Standardbedingungen.

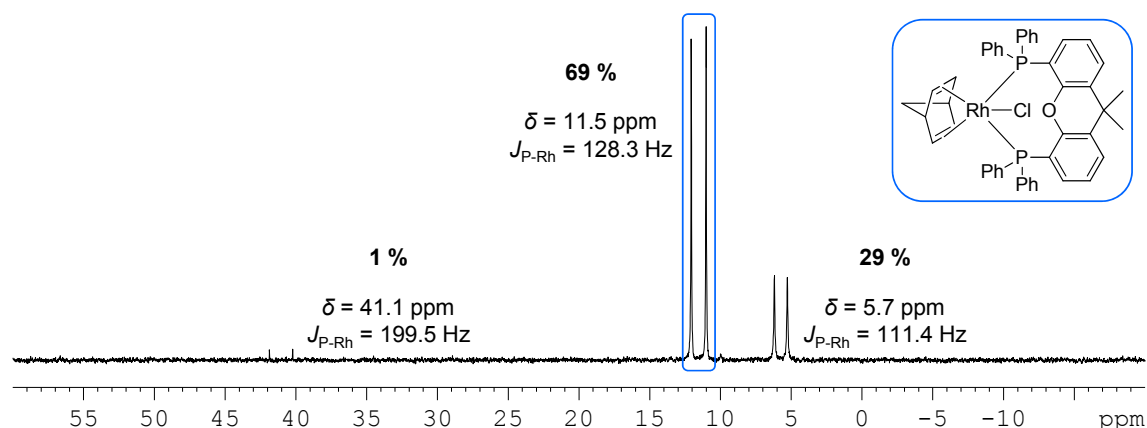


Abbildung A 75. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (2) und XANTPHOS in THF- d_8 unter Standardbedingungen.

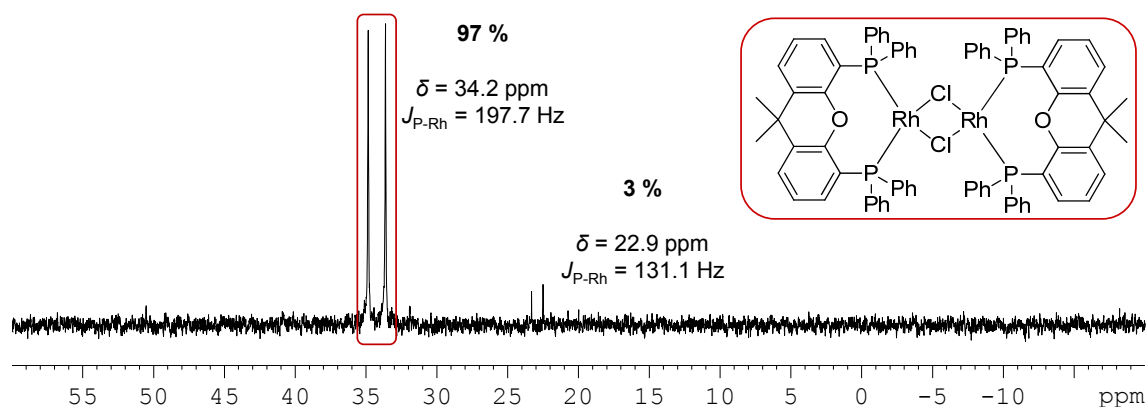


Abbildung A 76. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (3) und XANTPHOS in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

DPEPHOS (Bis(2-diphenylphosphinophenyl)ether)

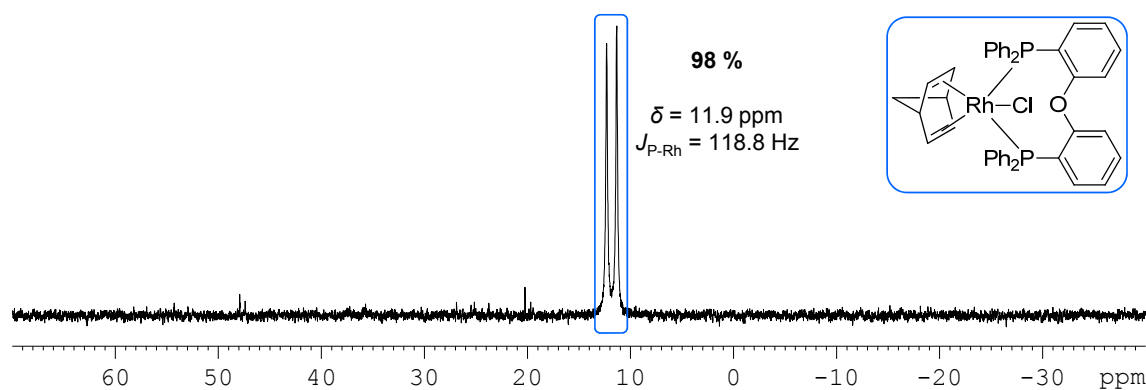


Abbildung A 77. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (2) und DPEPHOS in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

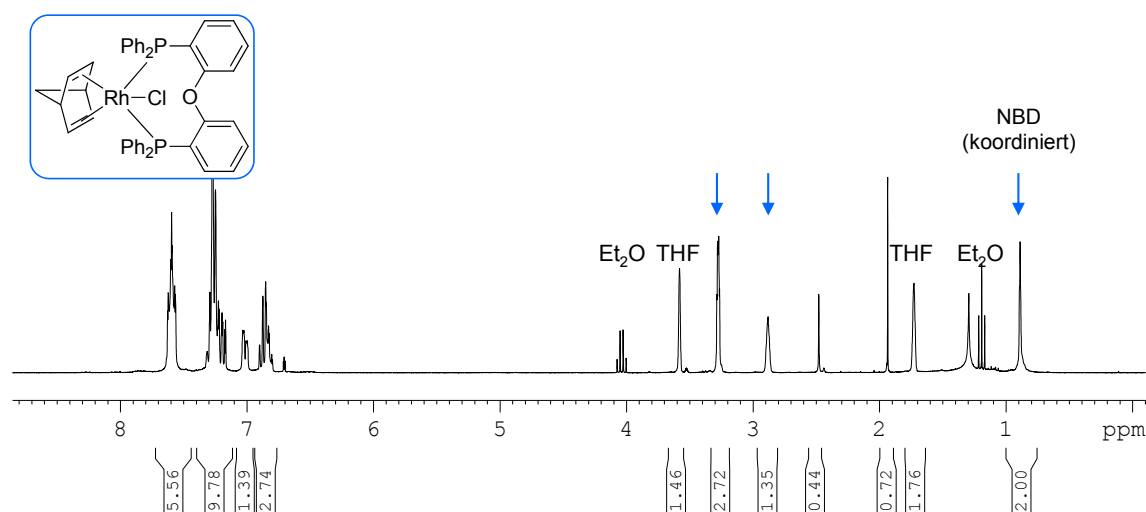


Abbildung A 78. ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (2) und DPEPHOS in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

DⁱPPF (1,1'-Bis(di-ⁱpropylphosphino)ferrocen)

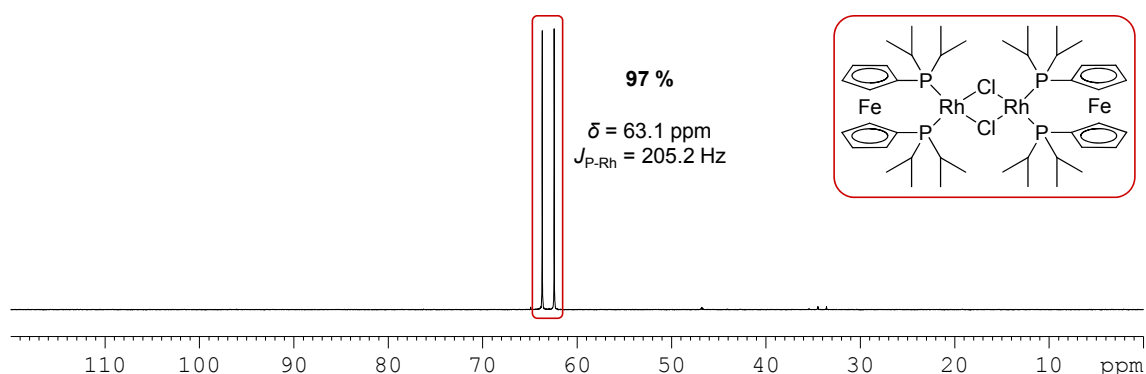


Abbildung A 79. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (1) und DⁱPPF in THF- d_8 unter Standardbedingungen.

PPF-P^tBu₂ (1-(2-(Diphenylphosphino)-ferrocenyl)-ethyldi-^tbutylphosphan)

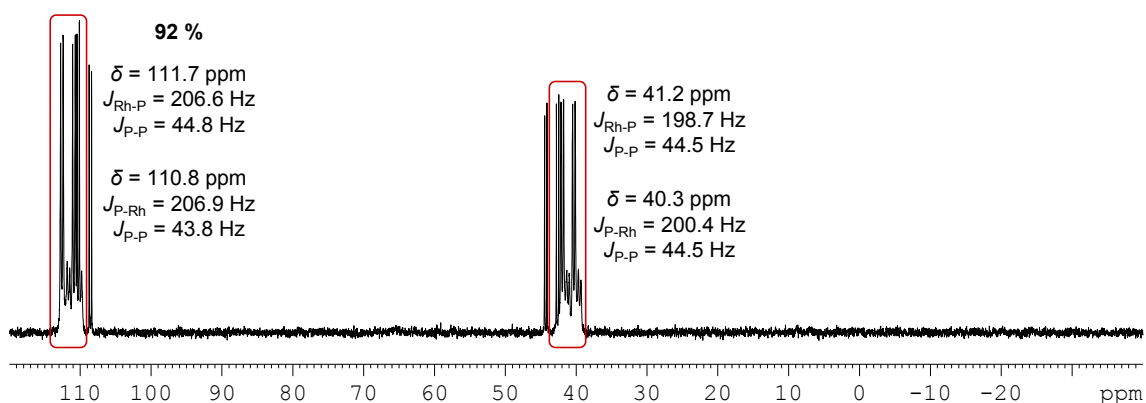


Abbildung A 80. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (2) und PPF-P^tBu₂ in THF- d_8 unter Standardbedingungen.

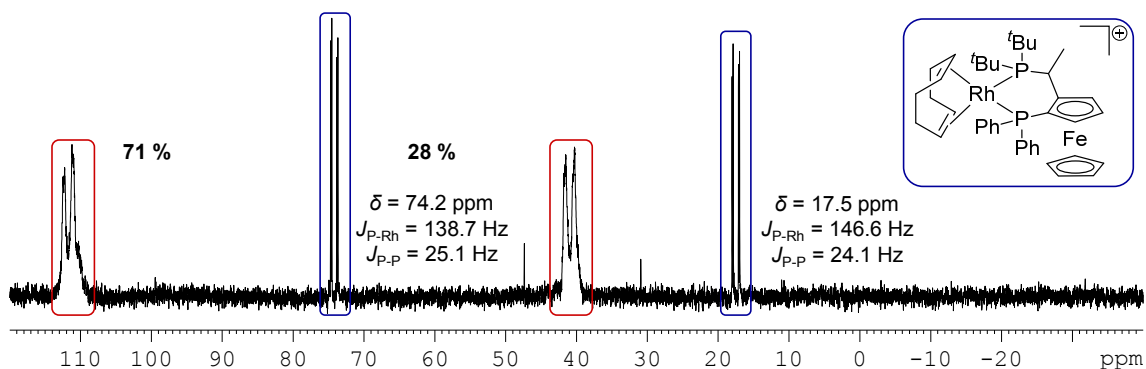


Abbildung A 81. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (1) und PPF-P^tBu₂ in CH₂Cl₂- d_2 /MeOH- d_4 unter Standardbedingungen.

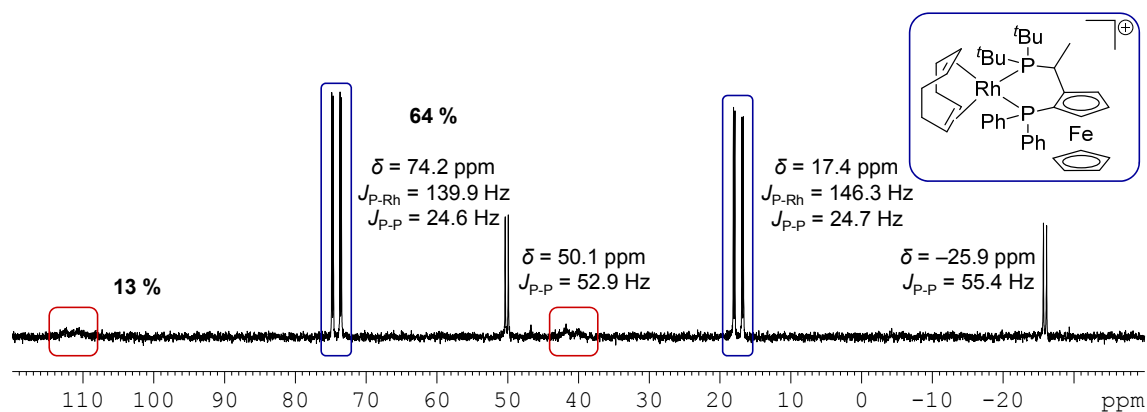


Abbildung A 82. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (1) und $\text{PPF-P}^t\text{Bu}_2$ in $\text{MeOH-}d_4$ unter Standardbedingungen.

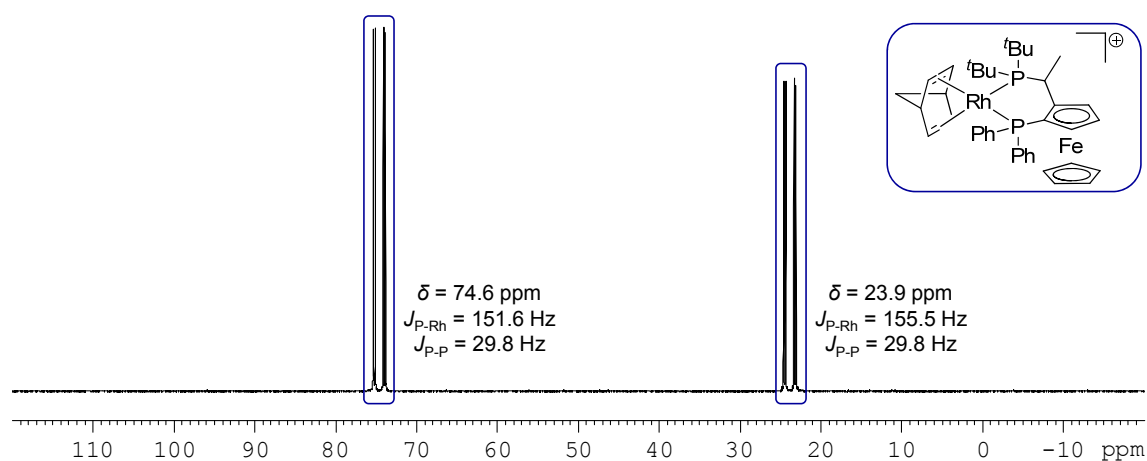


Abbildung A 83. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus (2) und $\text{PPF-P}^t\text{Bu}_2$ in $\text{MeOH-}d_4$ unter Standardbedingungen.

DPPMP (2-[(Diphenylphosphino)methyl]pyridin)

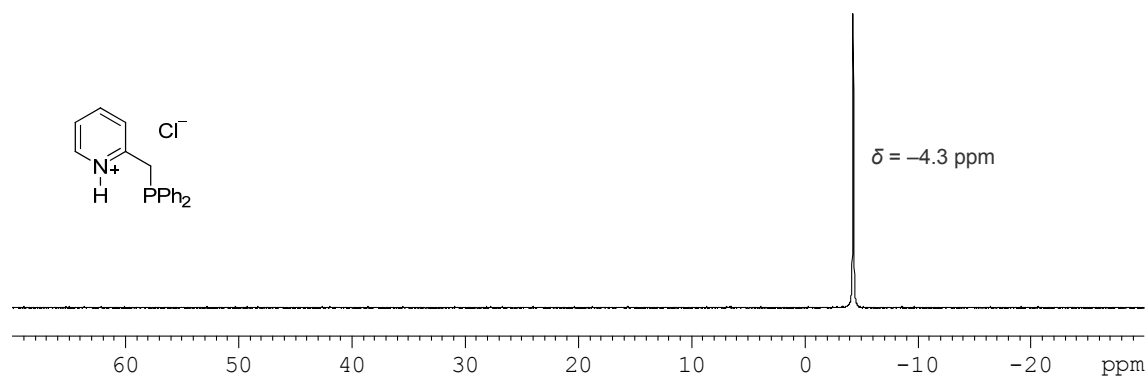
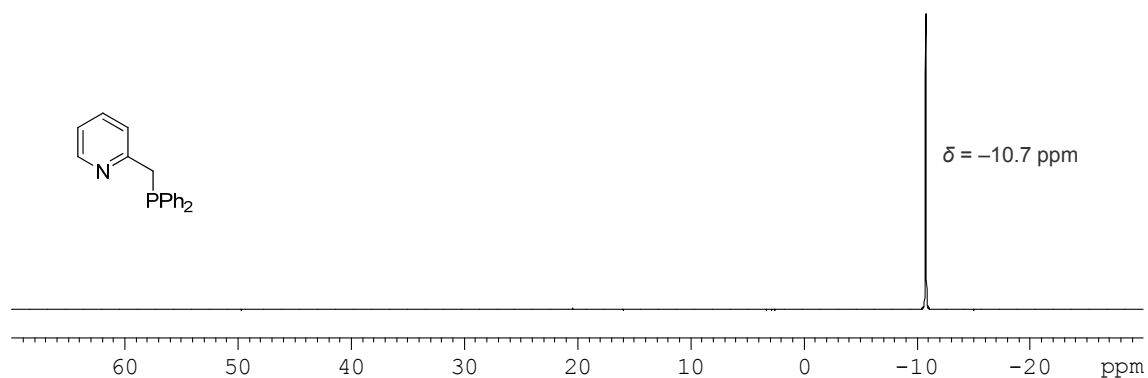
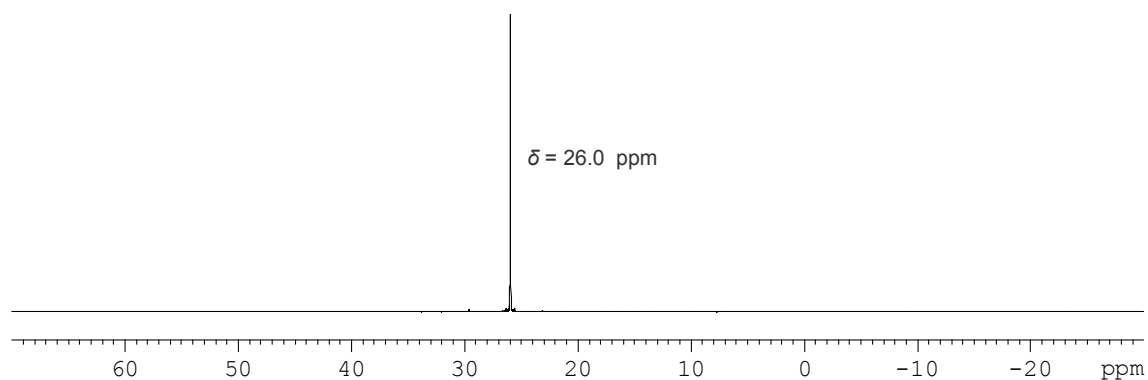
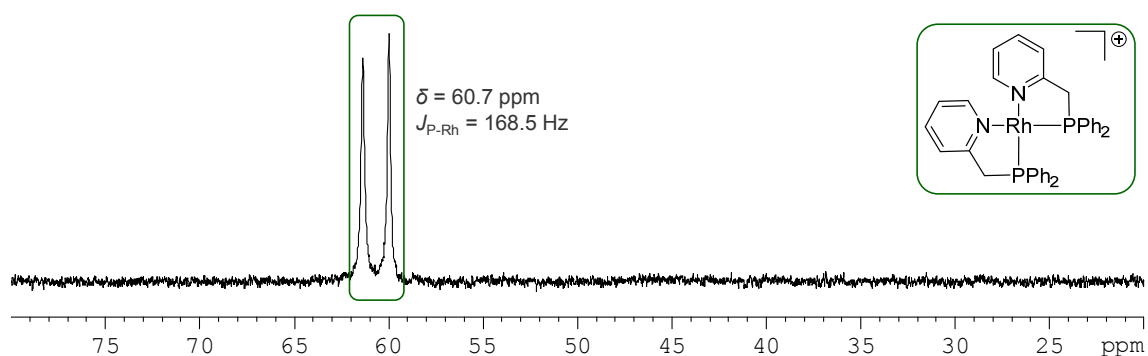


Abbildung A 84. ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{DPPMP} \cdot \text{HCl}$ in $\text{THF-}d_8$.

Abbildung A 85. ^{31}P -NMR-Spektrum von DPPMP in $\text{THF-}d_8$.Abbildung A 86. ^{31}P -NMR-Spektrum des in einem Gemisch aus Aceton- d_6 und H_2O_2 oxidierten DPPMP.Abbildung A 87. ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$.

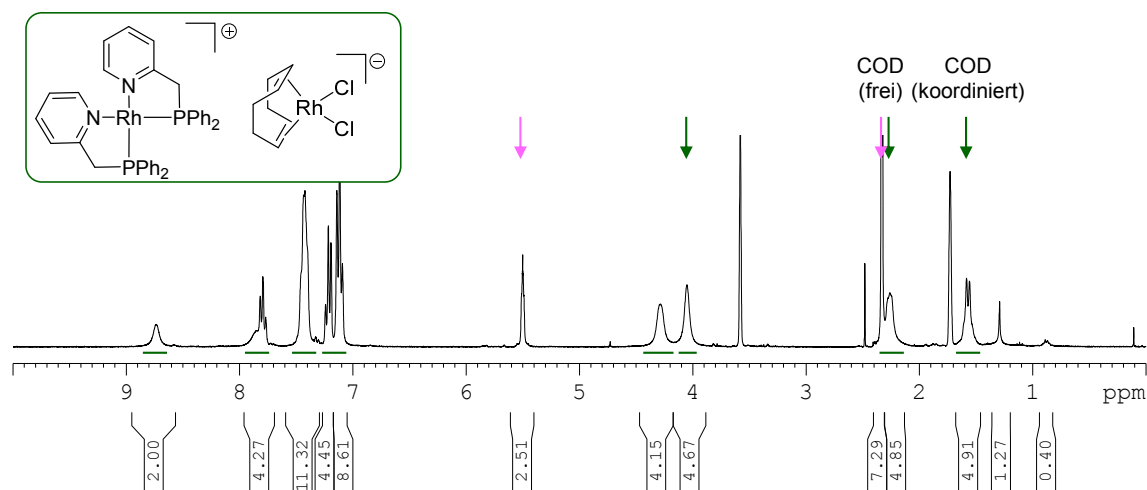


Abbildung A 88. ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**1**) und DPPMP in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen.

6.5.2 Ergänzende Abbildungen zu Kapitel 3

Quantifizierung der klassischen Bildungssequenz

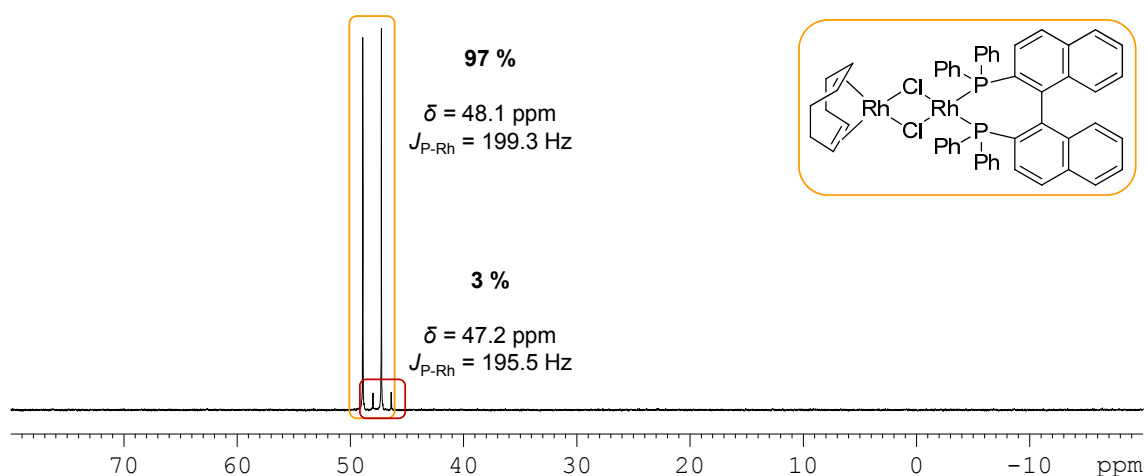


Abbildung A 89. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) und BINAP im Verhältnis 1 : 1 in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur.

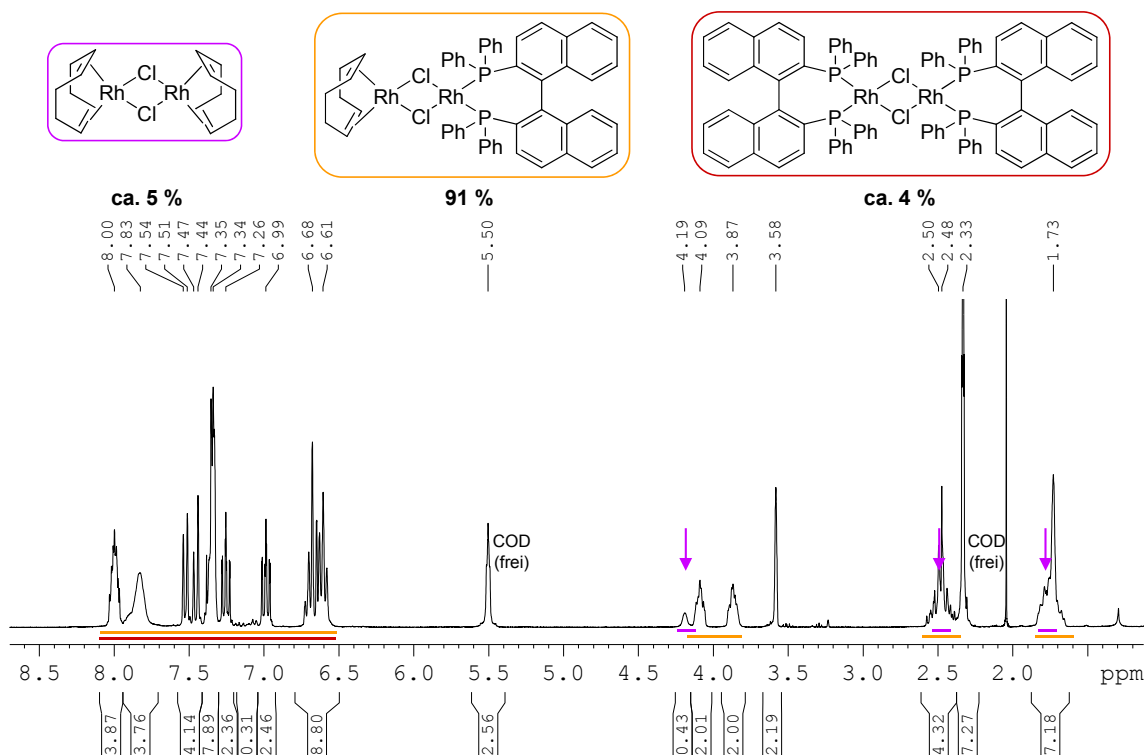


Abbildung A 90. ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) und BINAP im Verhältnis 1 : 1 in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur.

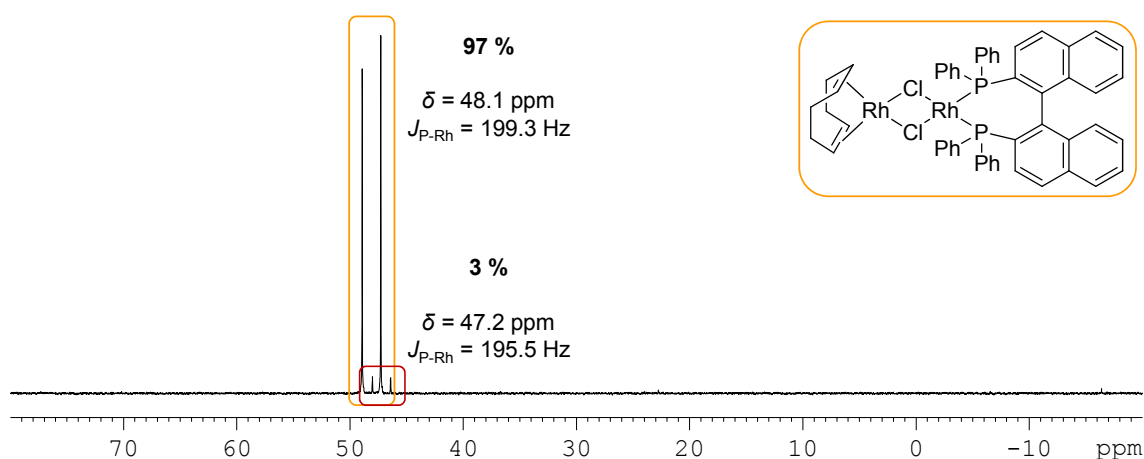


Abbildung A 91. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) und BINAP im Verhältnis 1 : 1 in $\text{THF-}d_8$ nach Zugabe von 40 Äquivalenten COD bei Raumtemperatur.

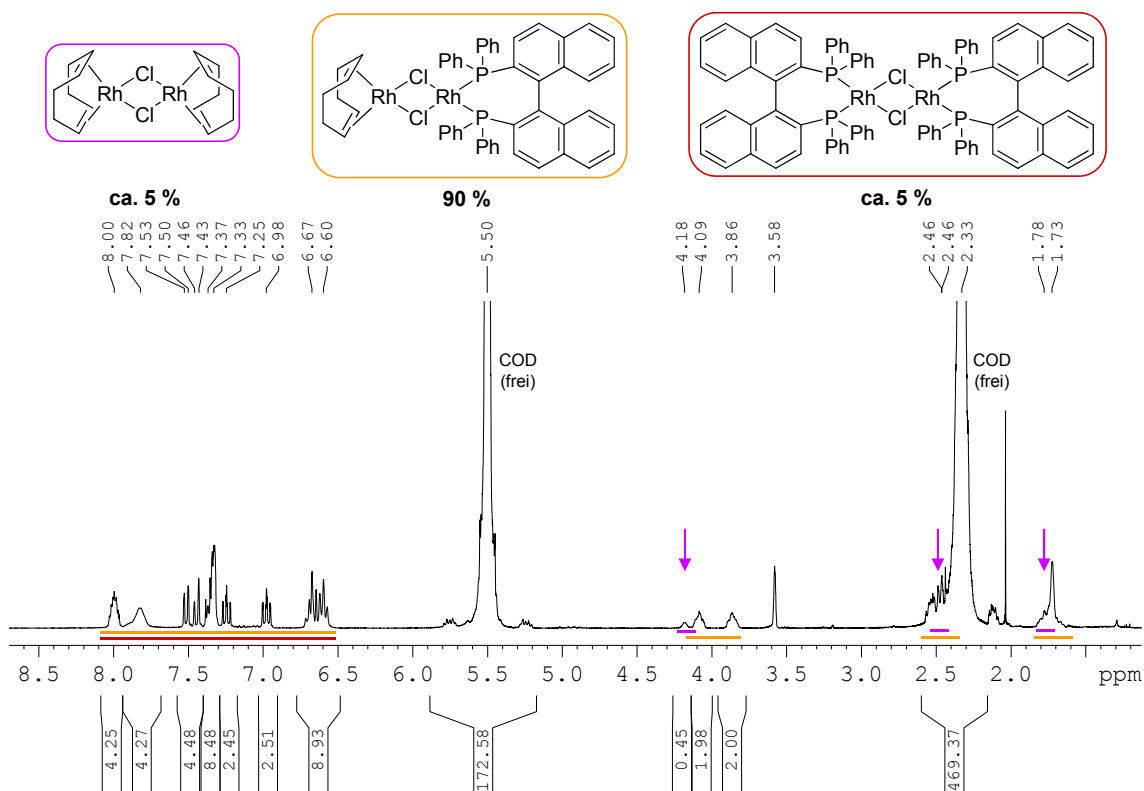


Abbildung A 92. ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) und BINAP im Verhältnis 1 : 1 in $\text{THF-}d_8$ nach Zugabe von 40 Äquivalenten COD bei Raumtemperatur.

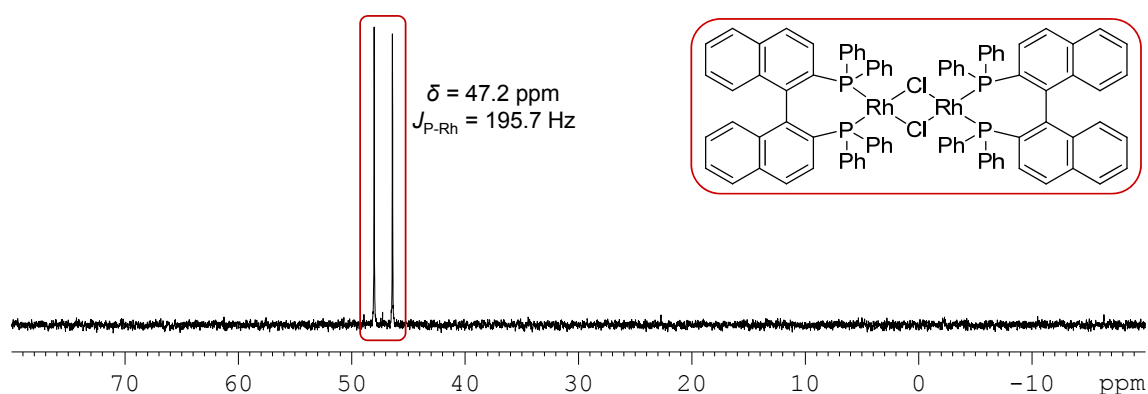


Abbildung A 93. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) und BINAP im Verhältnis 1 : 2 in $\text{THF-}d_8$ nach Zugabe von 500 Äquivalenten COD bei Raumtemperatur.

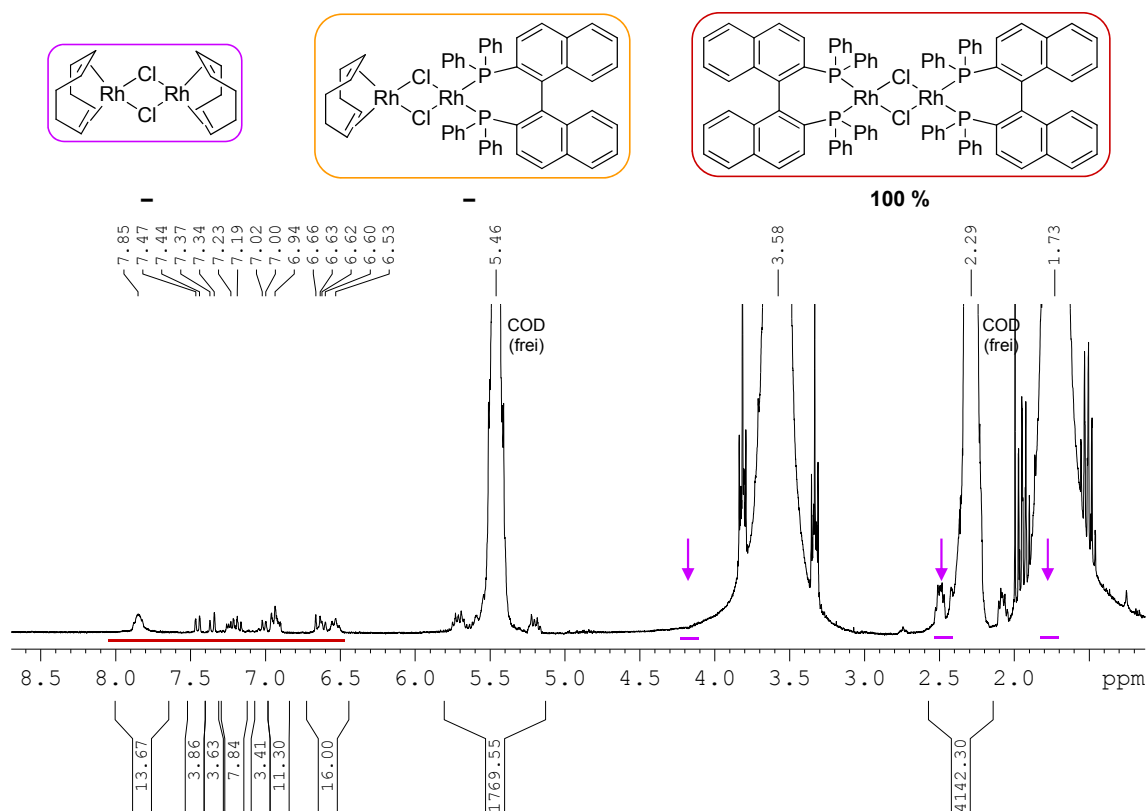


Abbildung A 94. ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) und BINAP im Verhältnis 1 : 2 in $\text{THF-}d_8$ nach Zugabe von 500 Äquivalenten COD bei Raumtemperatur.

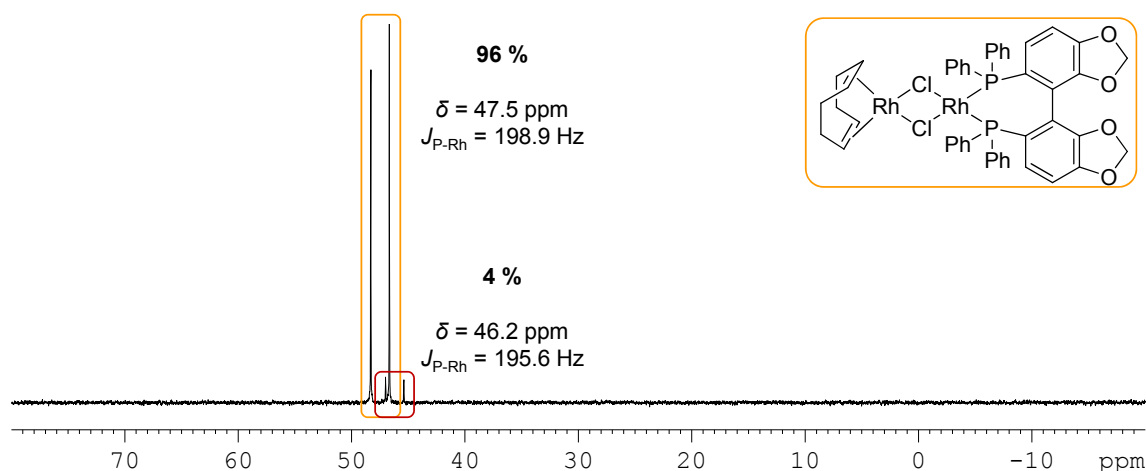


Abbildung A 95. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) und SEGPHOS im Verhältnis 1 : 1 in THF-d_8 bei Raumtemperatur.

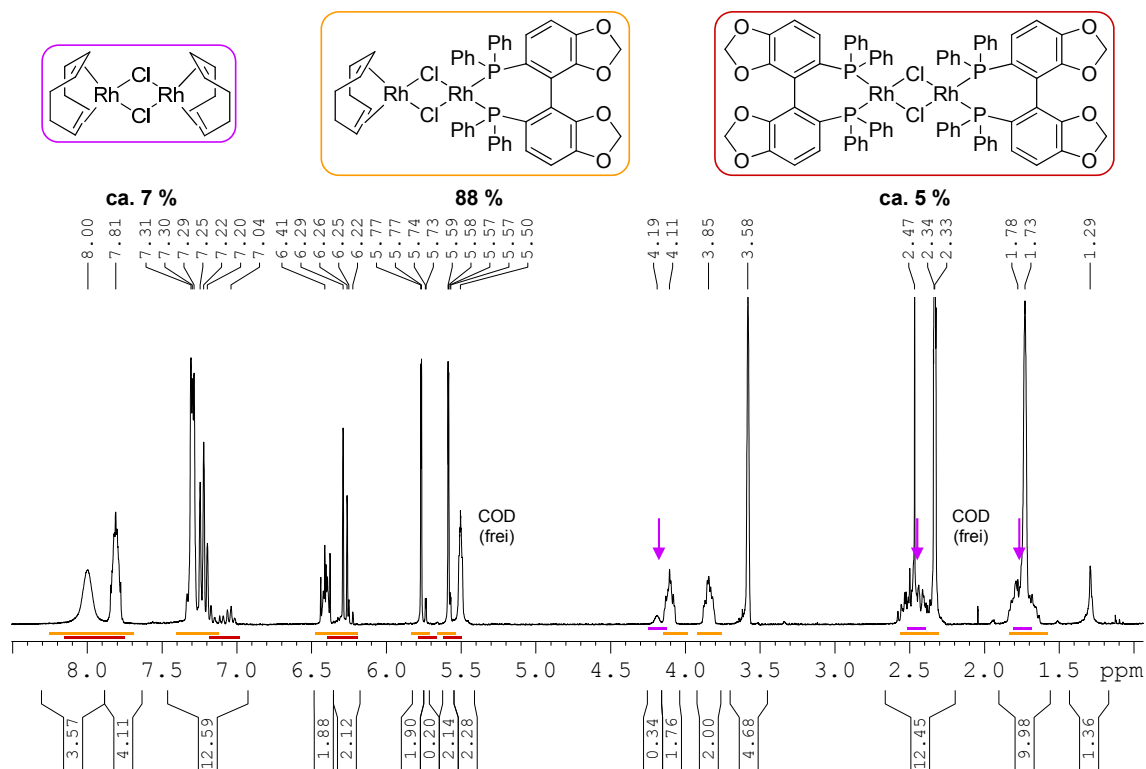


Abbildung A 96. ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) und SEGPHOS im Verhältnis 1 : 1 in THF-d_8 bei Raumtemperatur.

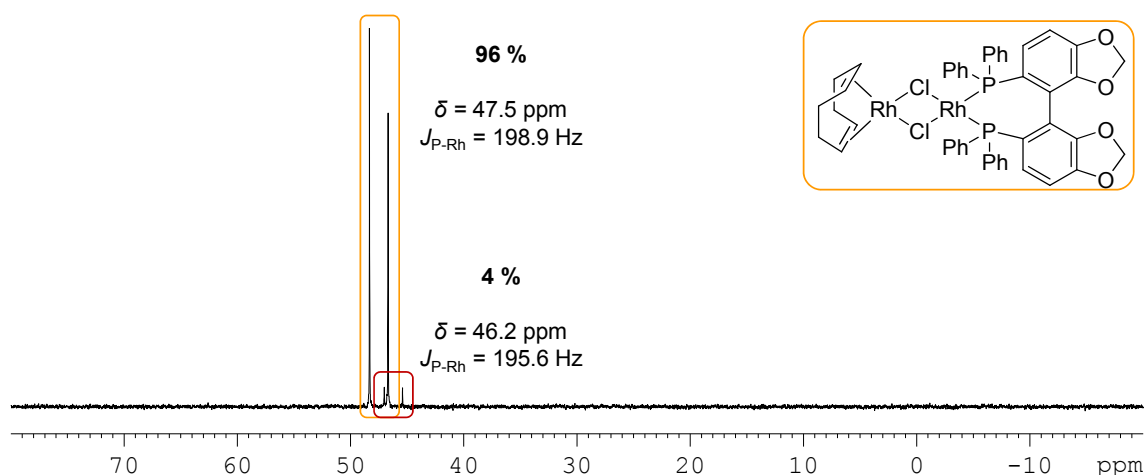


Abbildung A 97. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) und SEGPHOS im Verhältnis 1 : 1 in $\text{THF-}d_8$ nach Zugabe von 80 Äquivalenten COD bei Raumtemperatur.

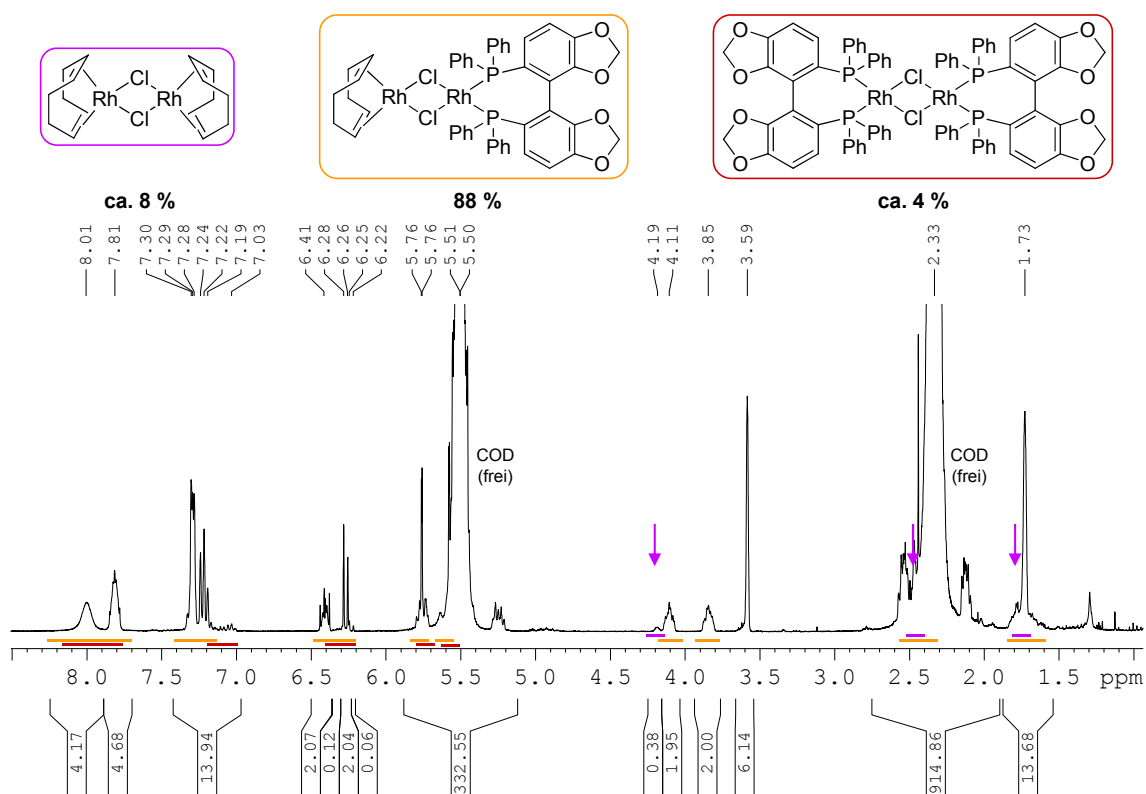
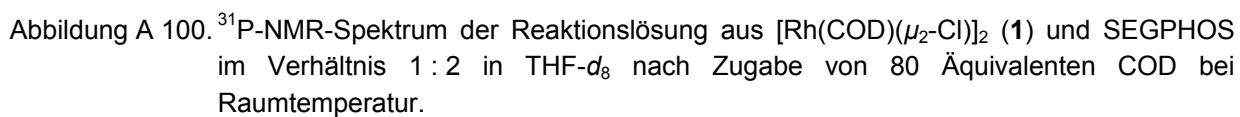
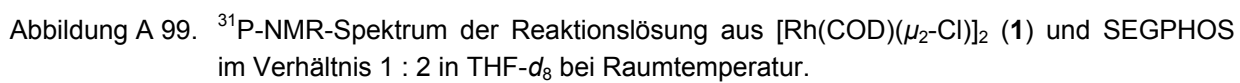


Abbildung A 98. ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) und SEGPHOS im Verhältnis 1 : 1 in $\text{THF-}d_8$ nach Zugabe von 80 Äquivalenten COD bei Raumtemperatur.



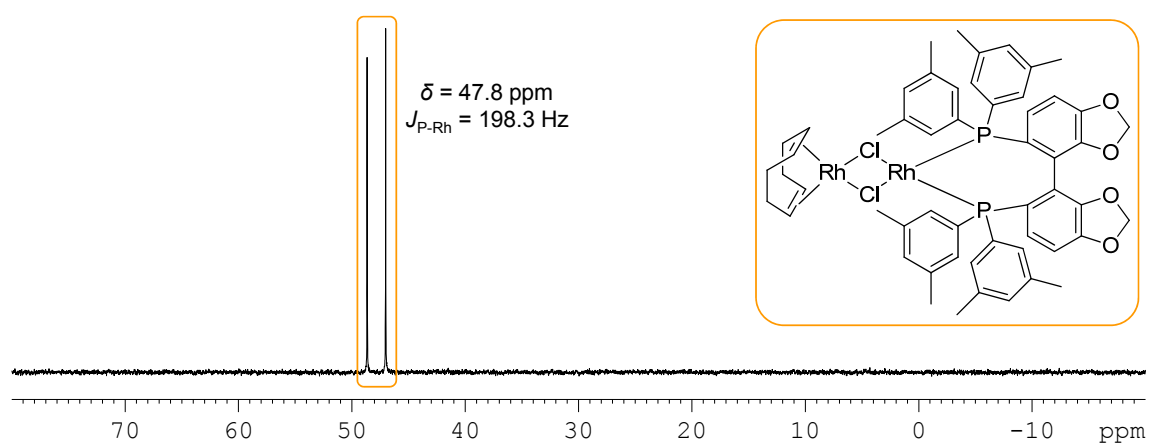


Abbildung A 101. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) und DM-SEGPPOS im Verhältnis 1 : 0.3 in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur.

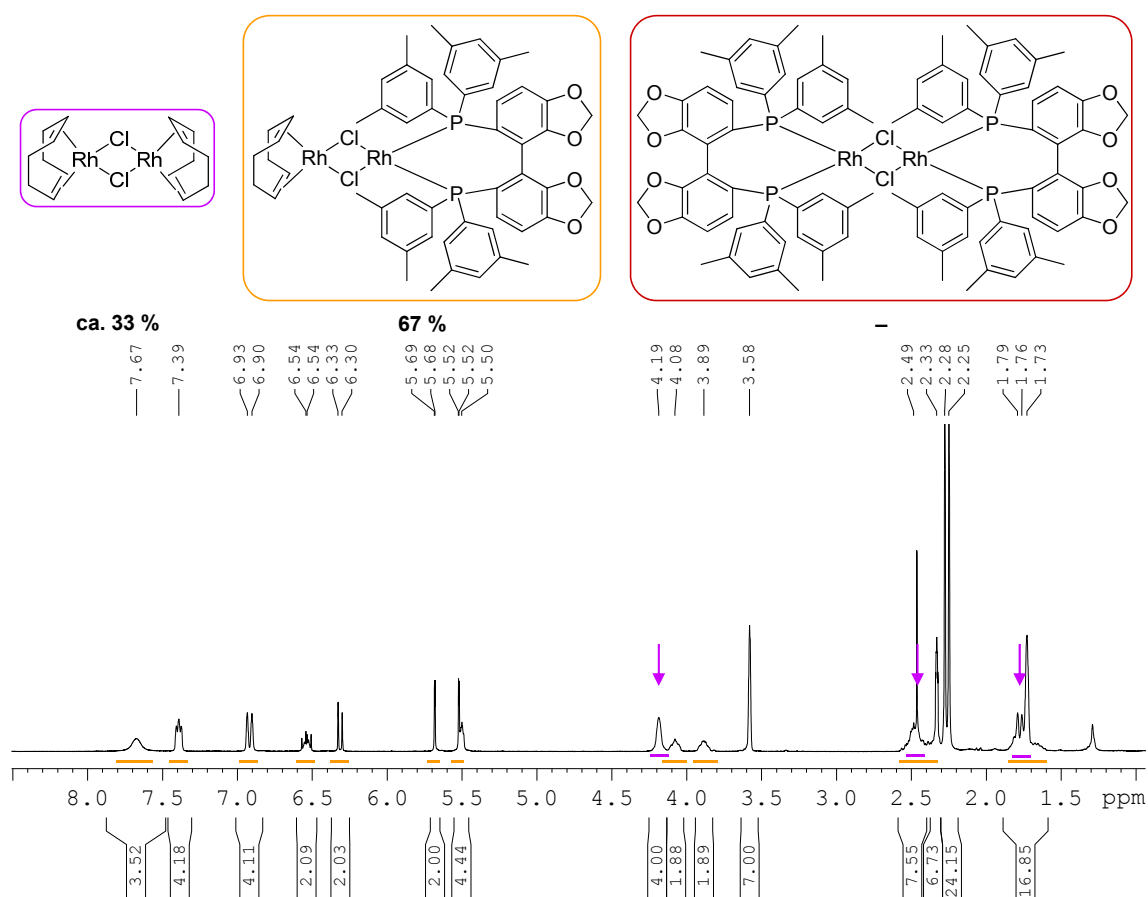


Abbildung A 102. ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) und DM-SEGPPOS im Verhältnis 1 : 0.3 in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur.

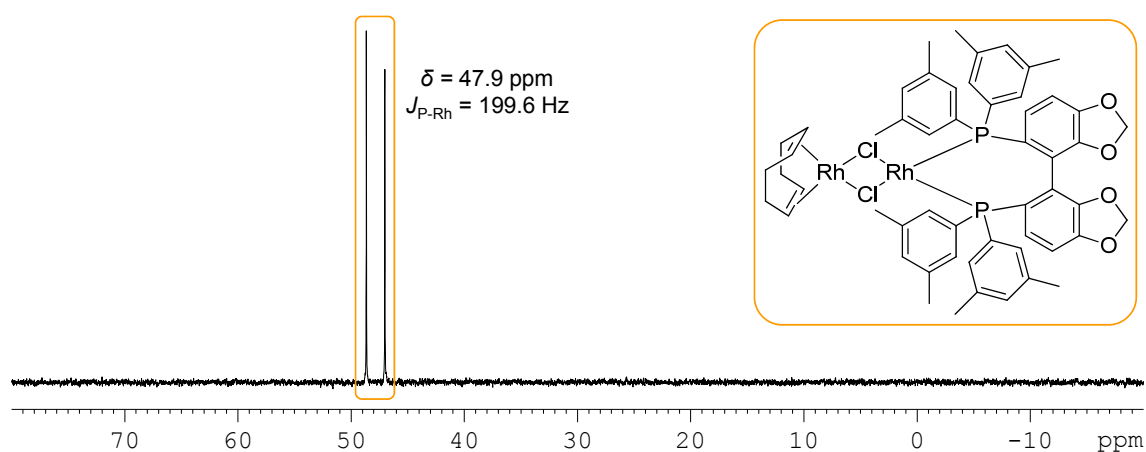


Abbildung A 103. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) und DM-SEGPHOS im Verhältnis 1 : 0.3 in $\text{THF-}d_8$ nach Zugabe von 100 Äquivalenten COD bei Raumtemperatur.

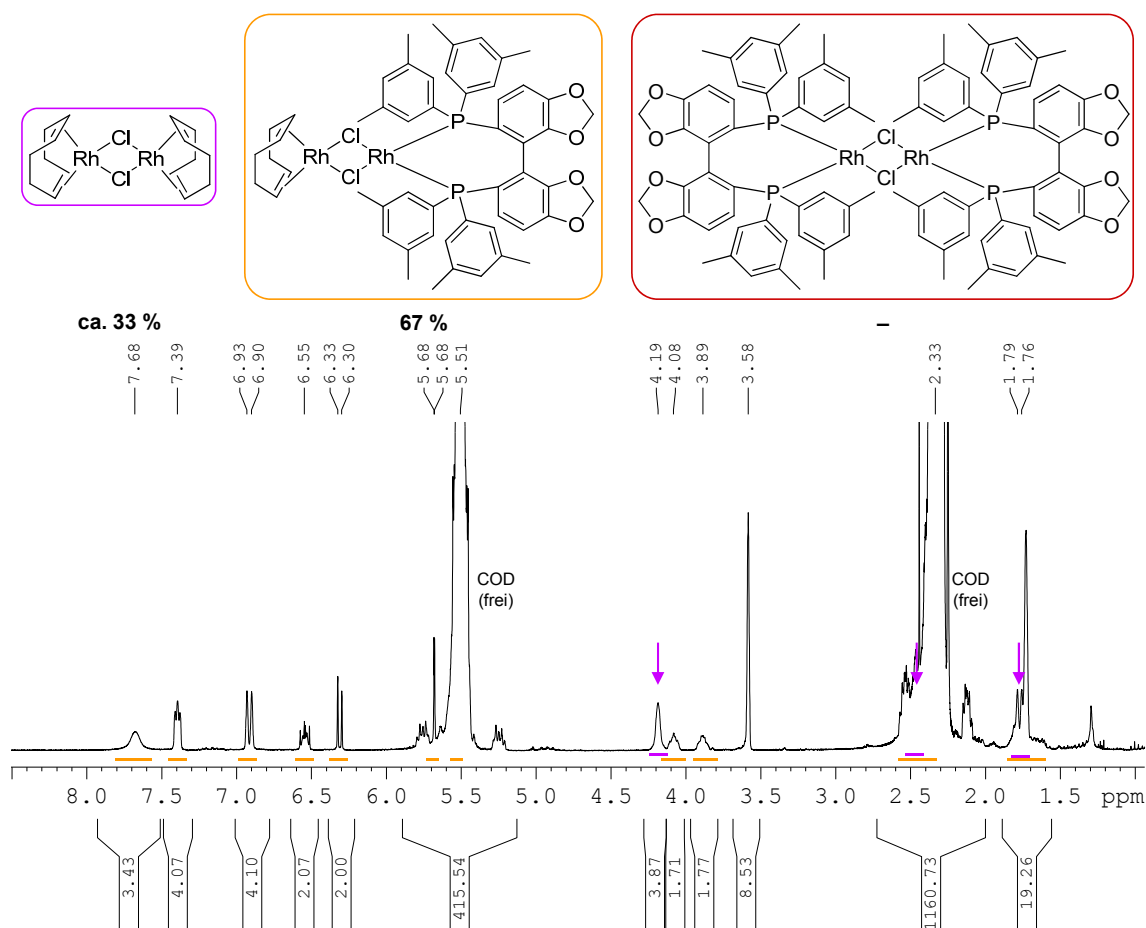


Abbildung A 104. ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) und DM-SEGPHOS im Verhältnis 1 : 0.3 in $\text{THF-}d_8$ nach Zugabe von 100 Äquivalenten COD bei Raumtemperatur.

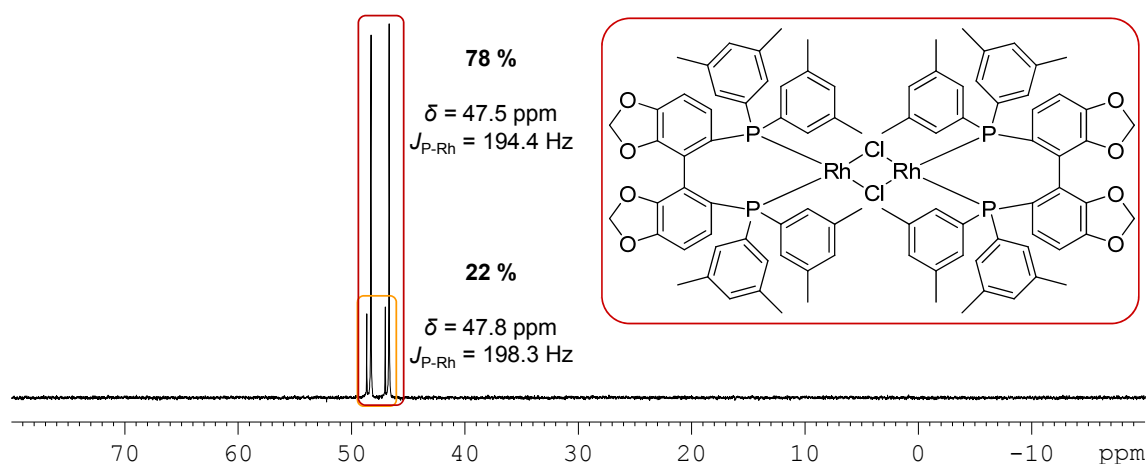


Abbildung A 105. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) und DM-SEGPHOS im Verhältnis 1 : 1.8 in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur.

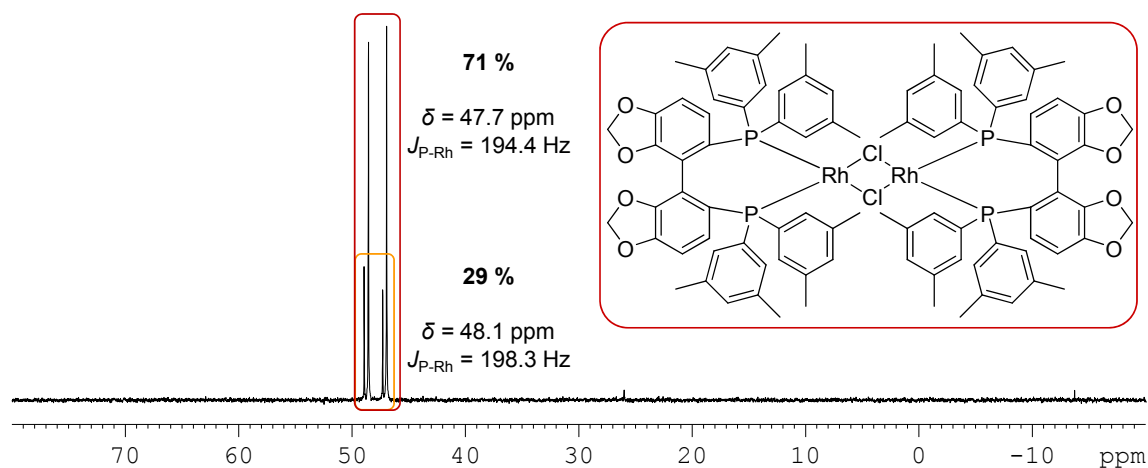


Abbildung A 106. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) und DM-SEGPHOS im Verhältnis 1 : 1.8 in $\text{THF-}d_8$ nach Zugabe von 100 Äquivalenten COD bei Raumtemperatur.

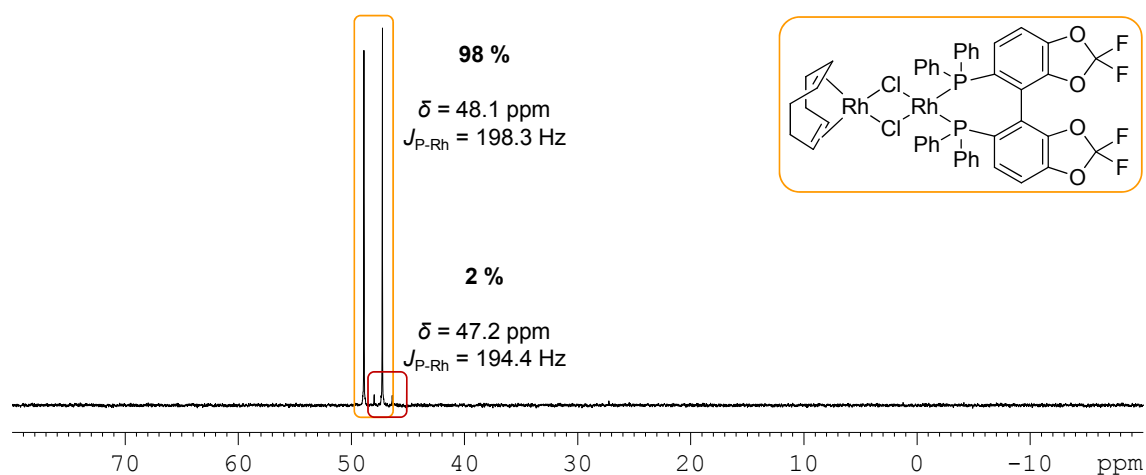


Abbildung A 107. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) und DIFLUORPHOS im Verhältnis 1 : 0.6 in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur.

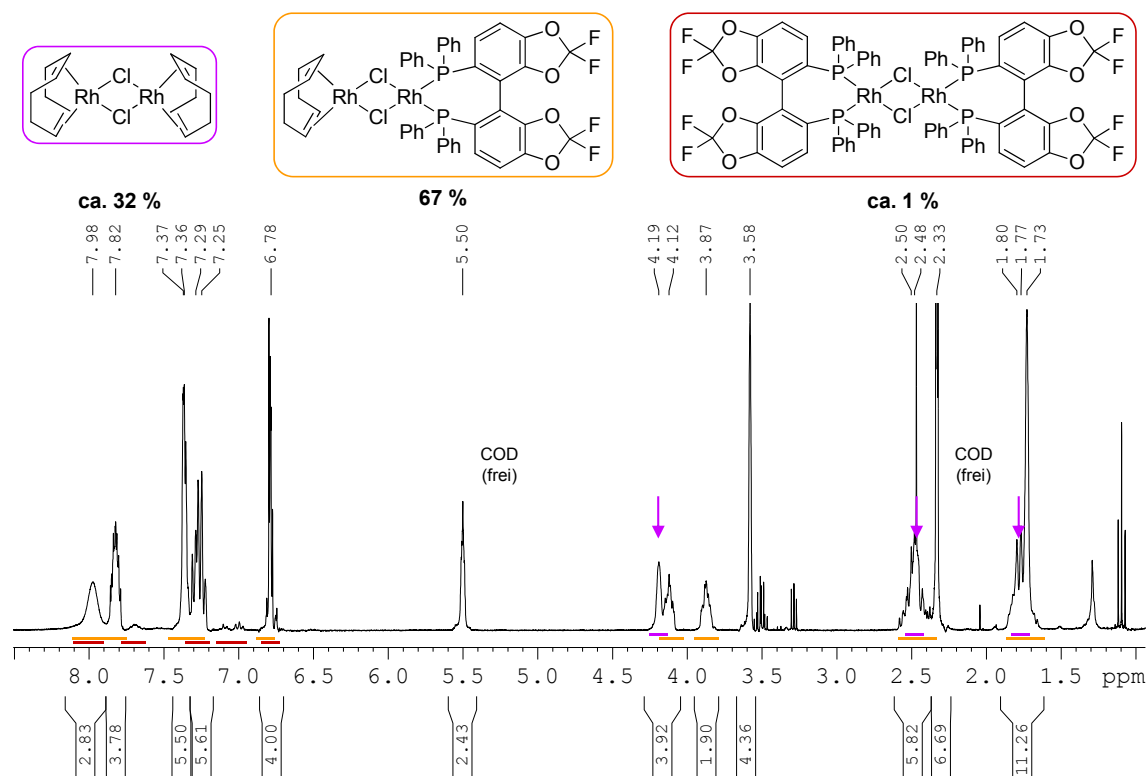


Abbildung A 108. ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) und DIFLUORPHOS im Verhältnis 1 : 0.6 in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur.

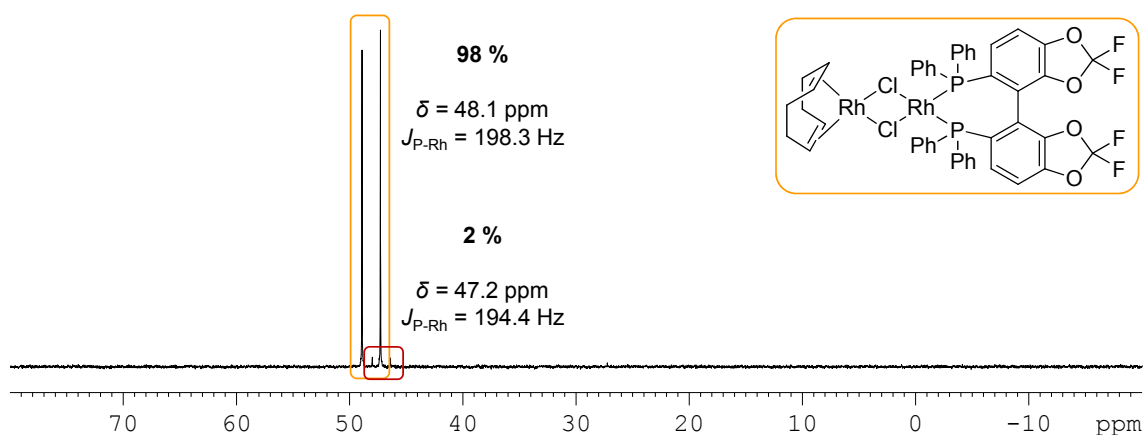


Abbildung A 109. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) und DIFLUORPHOS im Verhältnis 1 : 0.6 in $\text{THF-}d_8$ nach Zugabe von 90 Äquivalenten COD bei Raumtemperatur.

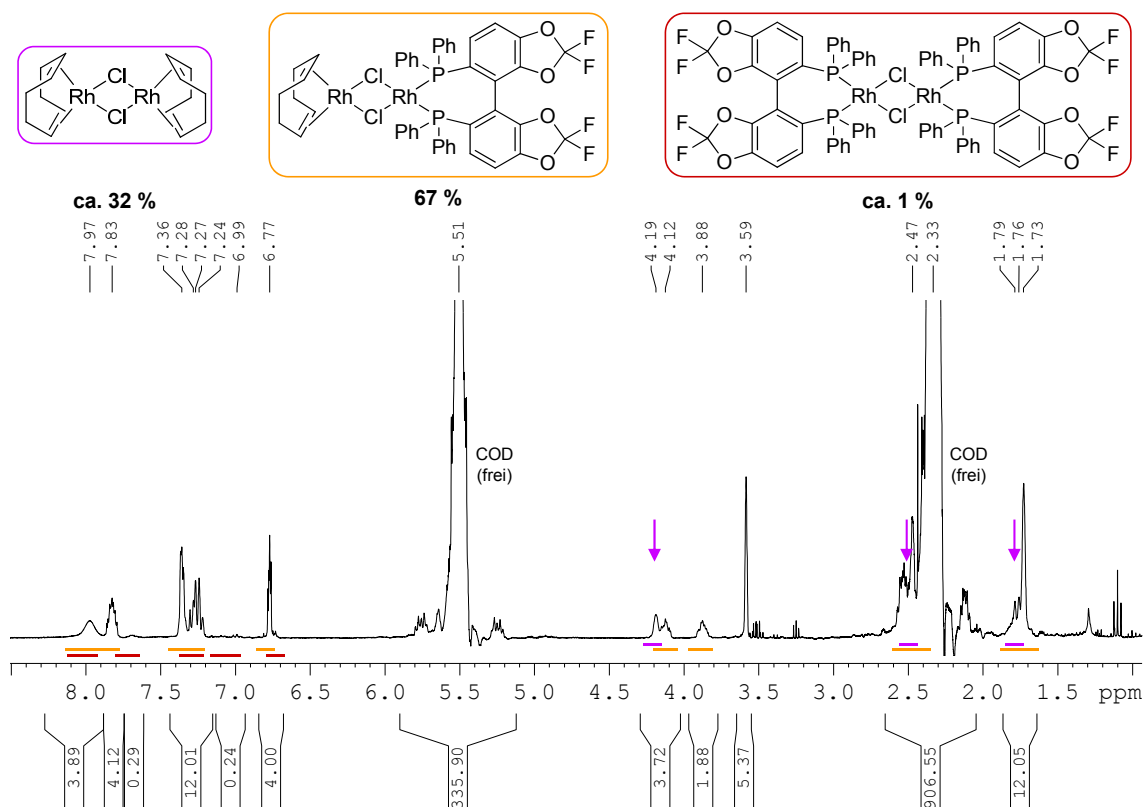


Abbildung A 110. ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) und DIFLUORPHOS im Verhältnis 1 : 0.6 in $\text{THF-}d_8$ nach Zugabe von 90 Äquivalenten COD bei Raumtemperatur.

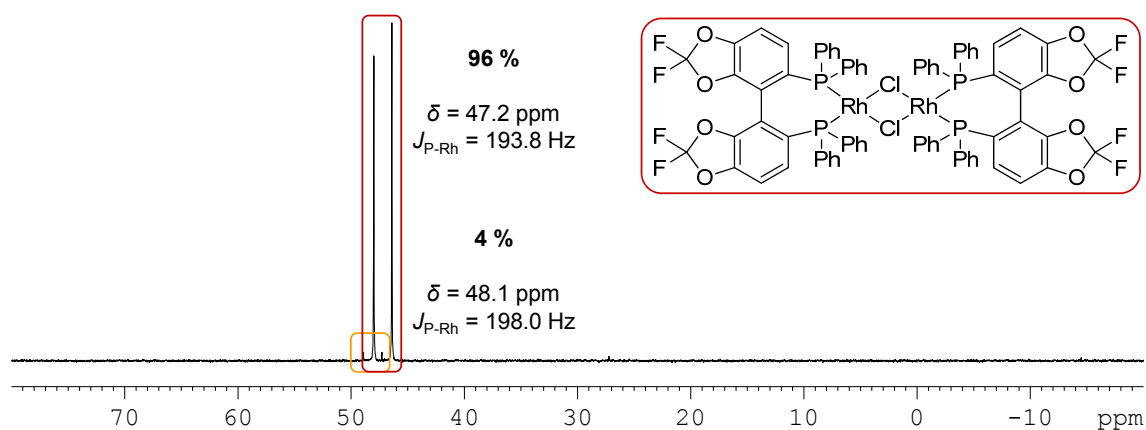


Abbildung A 111. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) und DIFLUORPHOS im Verhältnis 1 : 1.9 in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur.

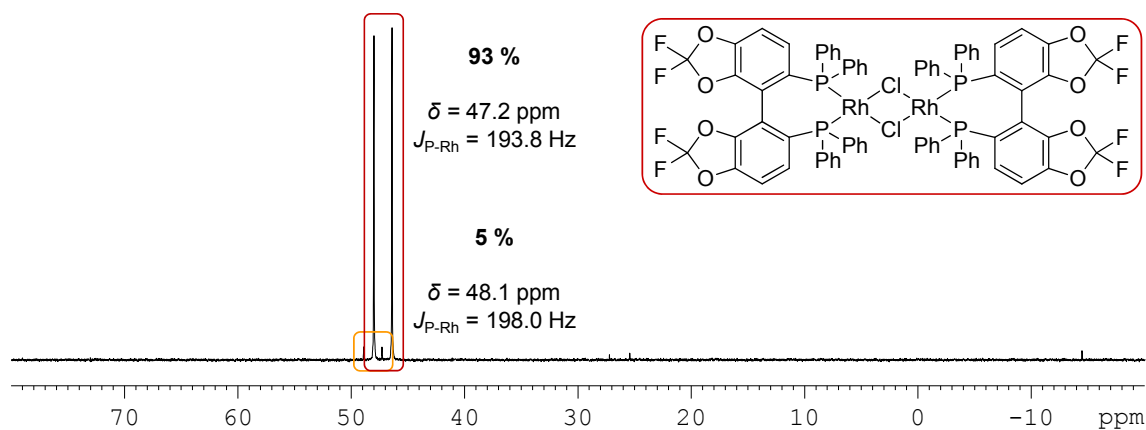


Abbildung A 112. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) und DIFLUORPHOS im Verhältnis 1 : 1.9 in $\text{THF-}d_8$ nach Zugabe von 50 Äquivalenten COD bei Raumtemperatur.

Fünffach koordinierte Rhodiumkomplexe

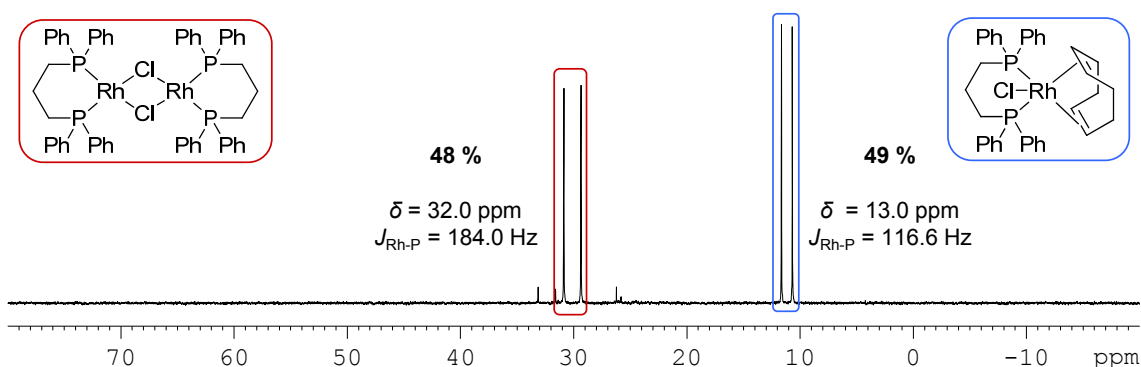


Abbildung A 113. ^{31}P -NMR-Spektrum der in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur gelösten Kristalle von $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$.

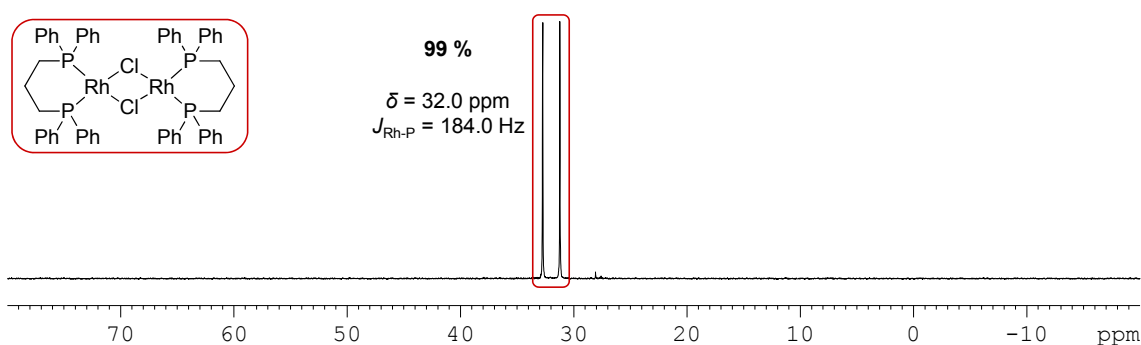


Abbildung A 114. ^{31}P -NMR-Spektrum der *in situ* Reaktionslösung von $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) und DPPP (1 : 2) nach Erhöhung der Temperatur auf 70°C und Einengen unter Vakuum sowie dem anschließenden Lösen des Niederschlages in $\text{THF-}d_8$.

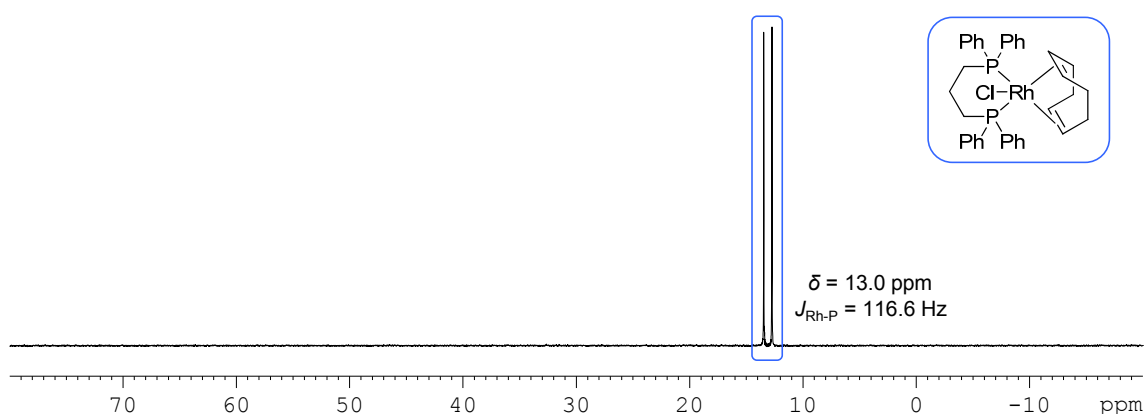


Abbildung A 115. ^{31}P -NMR-Spektrum der *in situ* Reaktionslösung von $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**) und DPPP (1 : 2) in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur nach der Zugabe von 40 Äquivalenten COD.

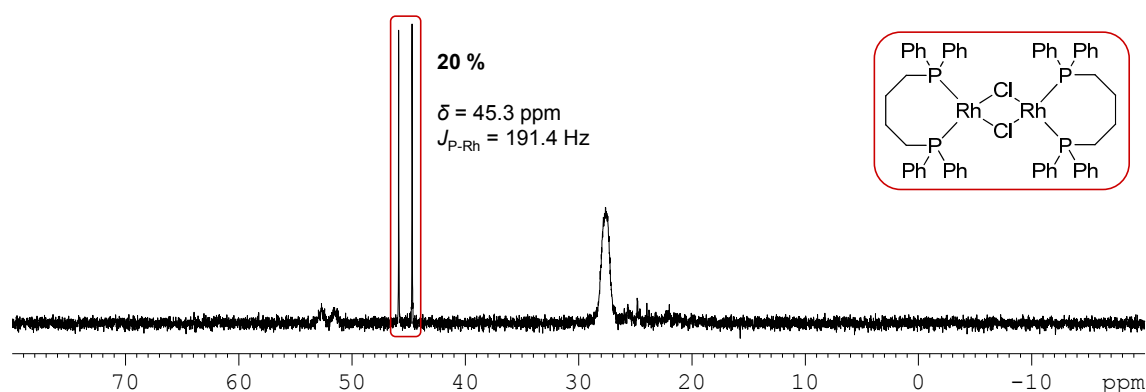


Abbildung A 116. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})_2]_2$ (**2**) und DPPB (1 : 2) gelöst in Toluol- d_8 bei 110 °C.

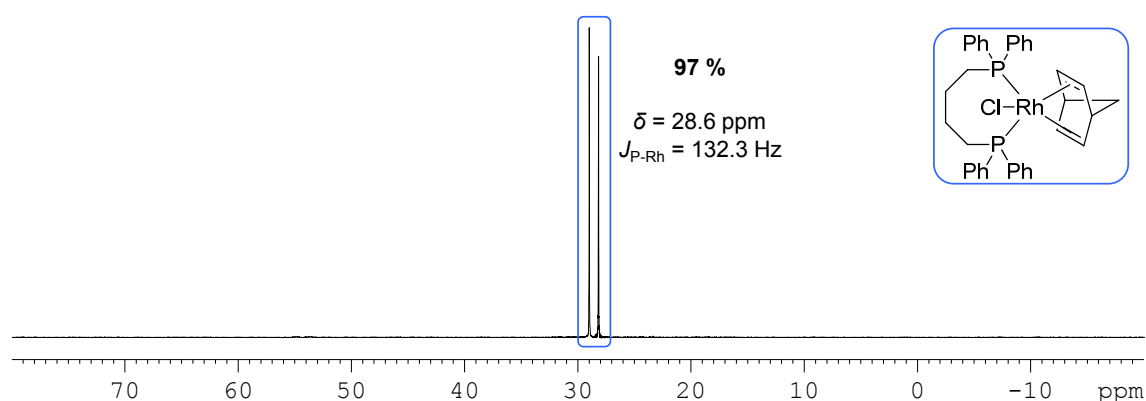


Abbildung A 117. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})_2]_2$ (**2**) und DPPB (1 : 2) gelöst in Toluol- d_8 nach dem Abkühlen von 110 °C auf Raumtemperatur.

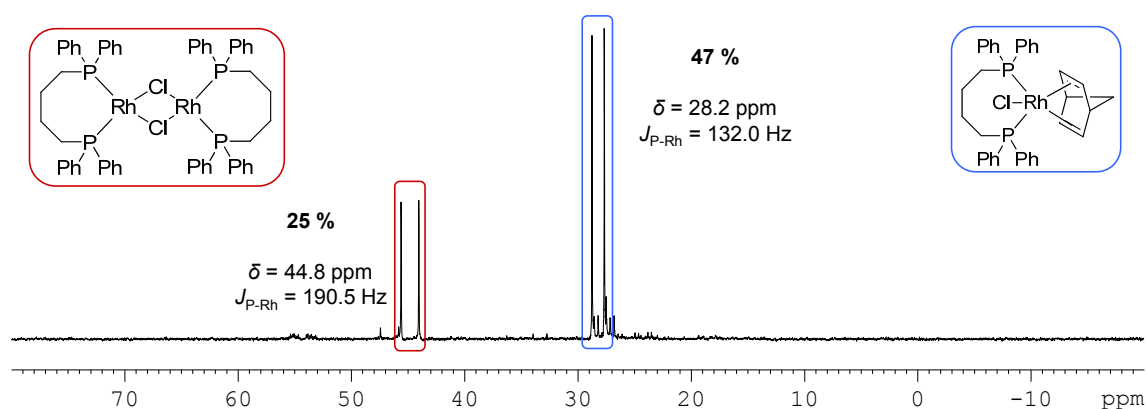


Abbildung A 118. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})_2]_2$ (**2**) und DPPB (1 : 2) gelöst in THF- d_8 nach 20 Stunden unter Wasserstoff bei Raumtemperatur.

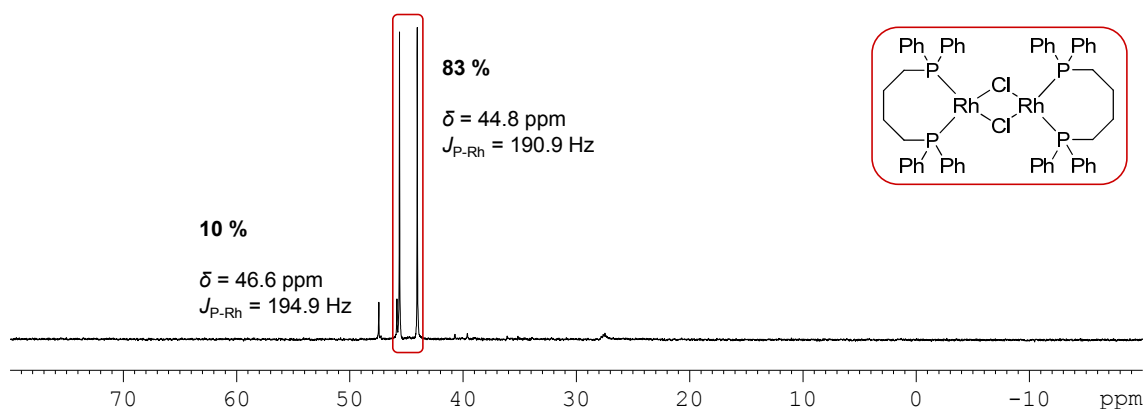


Abbildung A 119. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})_2]_2$ (**2**) und DPPB (1 : 2) gelöst in $\text{THF-}d_8$ nach 120 Stunden unter Wasserstoff bei Raumtemperatur.

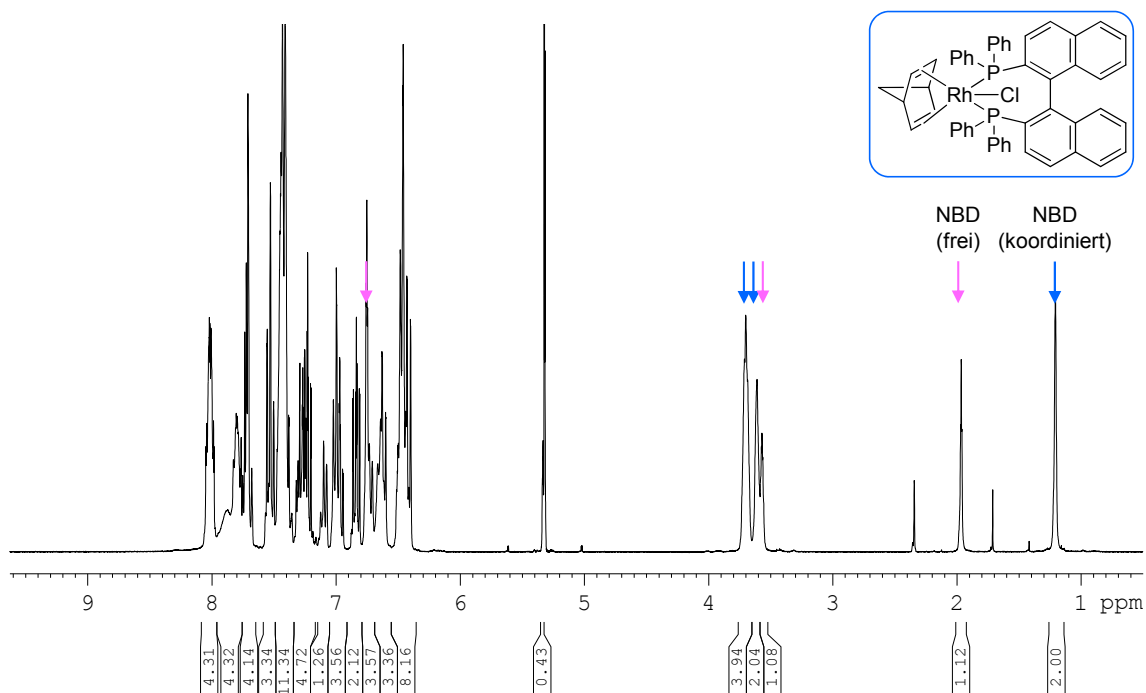


Abbildung A 120. ^1H -NMR-Spektrum der *in situ* Reaktionslösung von $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})_2]_2$ (**2**) und BINAP (1 : 2) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$. Die Bildung von 22 % $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})_2]_2$ führt zu freiem NBD neben dem zu 78 % koordiniertem NBD.

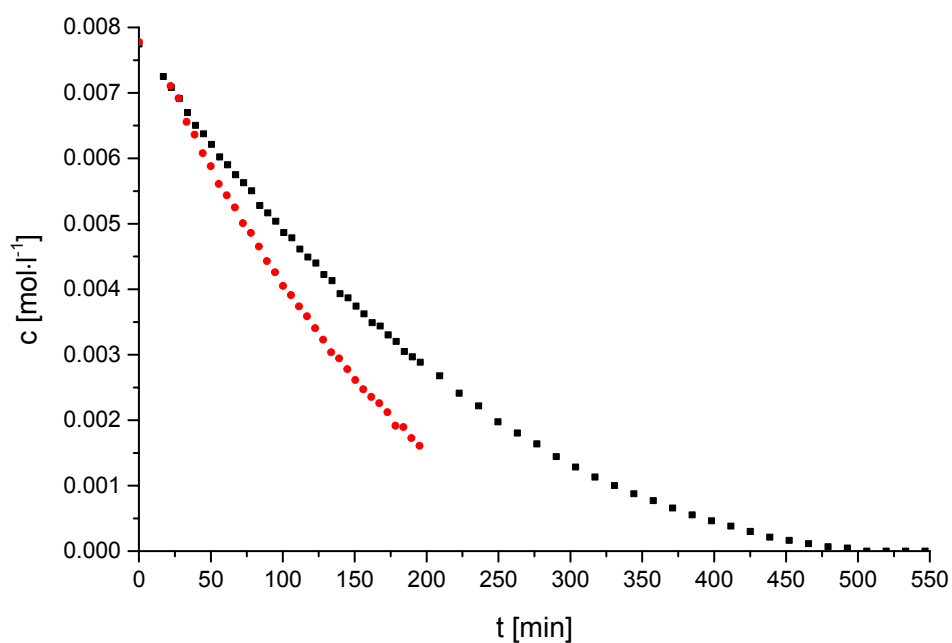


Abbildung A 121. Zeitabhängige Verfolgung der Konzentration von 0.00517 mmol $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ nach der Zugabe von 60 Äquivalenten COD (schwarz) und nach einer weiteren Zugabe von 0.00526 mmol $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (rot) zu derselben Reaktionslösung in THF bei 25 °C.

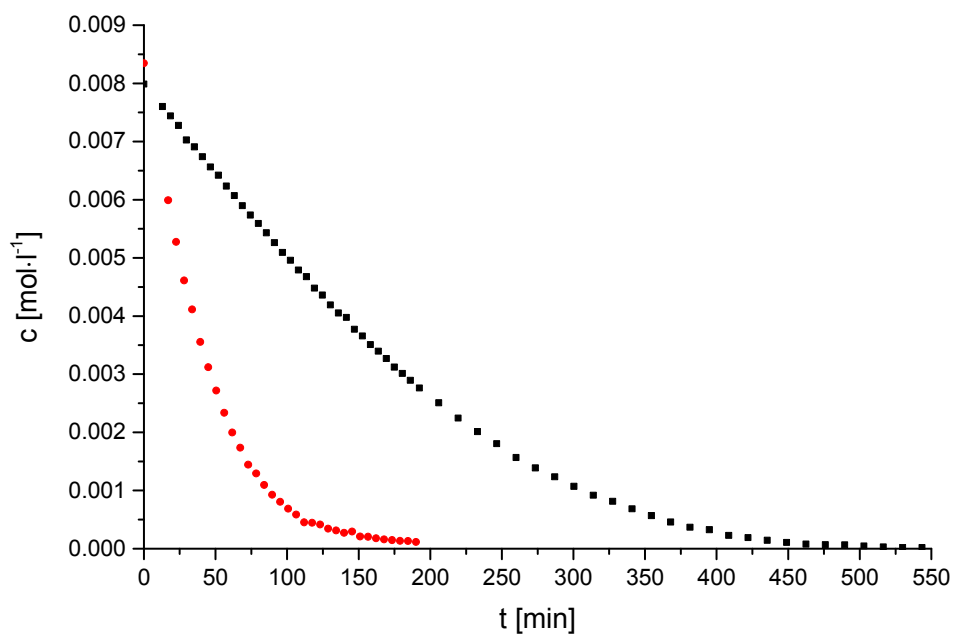


Abbildung A 122. Zeitabhängige Verfolgung der Konzentration von 0.00499 mmol $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ nach der Zugabe von 40 Äquivalenten COD (schwarz) und nach einer weiteren Zugabe von 0.00517 mmol $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (rot) zu derselben Reaktionslösung in THF bei 25 °C.

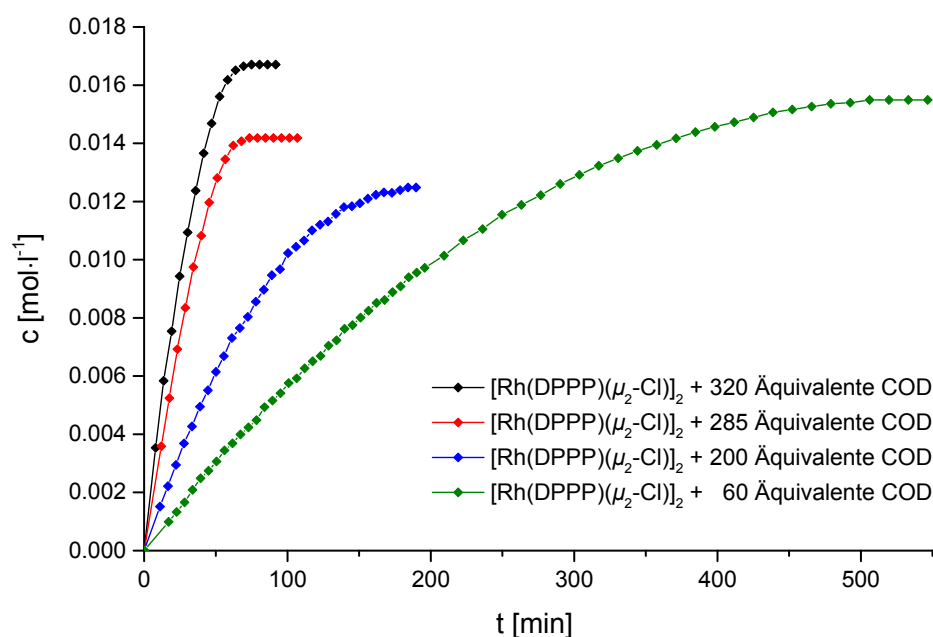


Abbildung A 123. Zeitabhängige Verfolgung der Konzentration von $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$ nach der Zugabe von 320 Äquivalenten COD zu 0.00472 mmol $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (schwarz); 285 Äquivalenten COD zu 0.00454 mmol $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (rot); 200 Äquivalenten COD zu 0.00499 mmol $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (blau); 60 Äquivalenten COD zu 0.00517 mmol $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (grün) in $\text{THF-}d_8$ bei 25 °C.

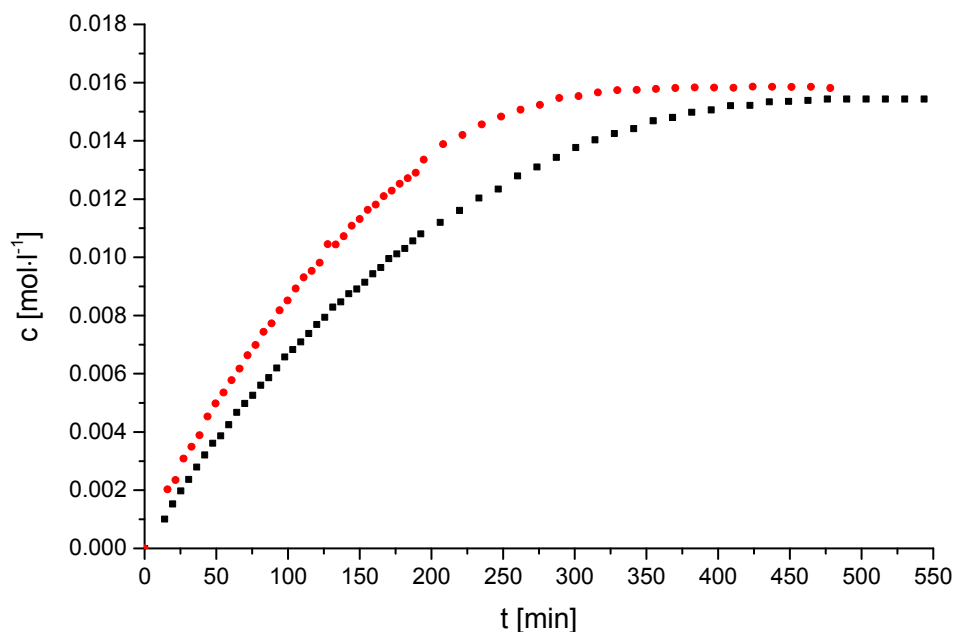


Abbildung A 124. Zeitabhängige Verfolgung der Konzentration von $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$ nach der Zugabe von 50 Äquivalenten COD zu 0.00536 mmol $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (schwarz) und nach einer weiteren Zugabe von 0.00554 mmol $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (rot) zu derselben ausreagierten Reaktionslösung in $\text{THF-}d_8$ bei 25 °C.

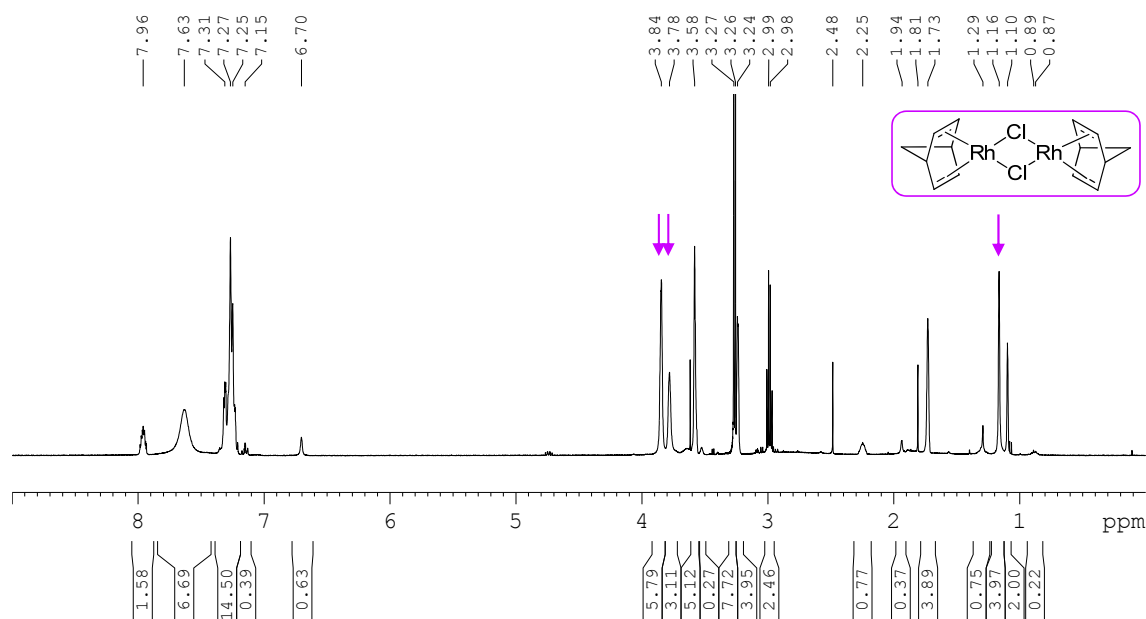


Abbildung A 125. ^1H -NMR-Spektrum der in situ Reaktionslösung von $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})_2]_2$ (**2**) und DPPP (1 : 1) in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur.

Bildung von monomeren kationischen Komplexen aus neutralen zweikernigen Vorstufen

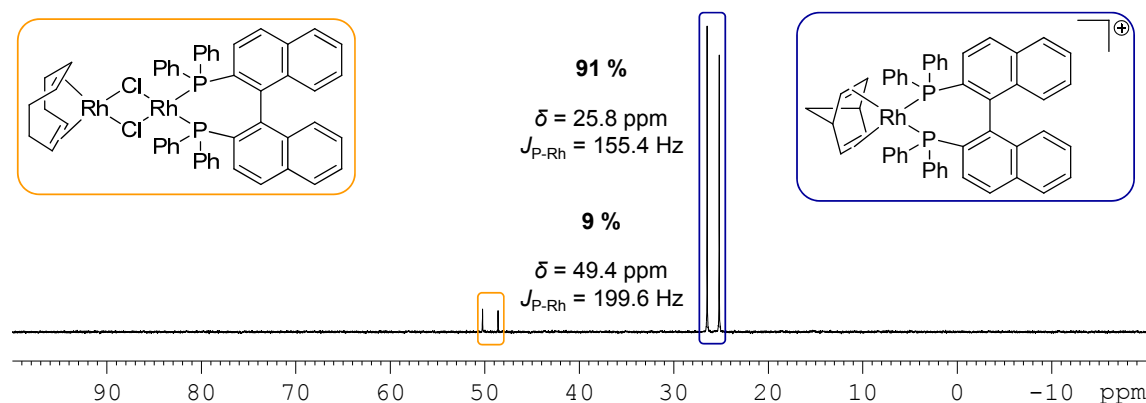


Abbildung A 126. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})_2]_2$ (**2**) und BINAP in $\text{EtOH-}d_6$ unter Standardbedingungen.

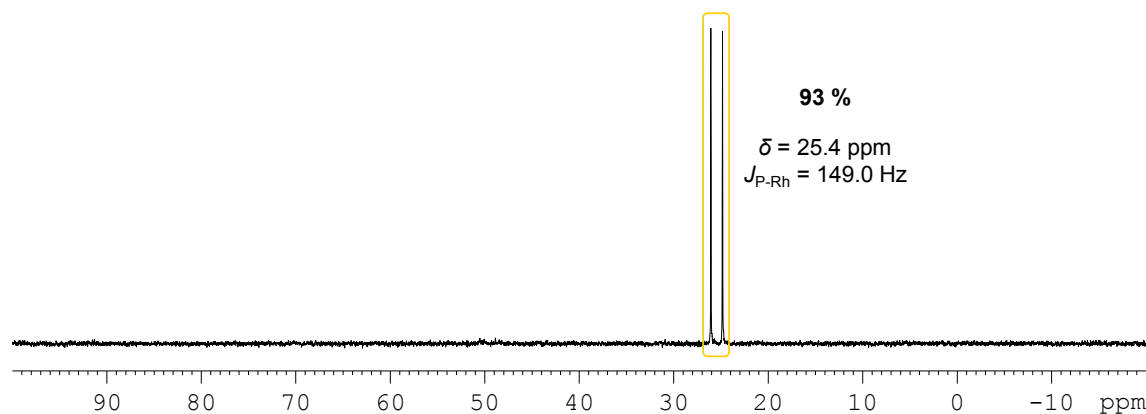


Abbildung A 127. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})_2]_2$ (**2**) und BINAP in $i\text{PrOH-}d_8$ unter Standardbedingungen.

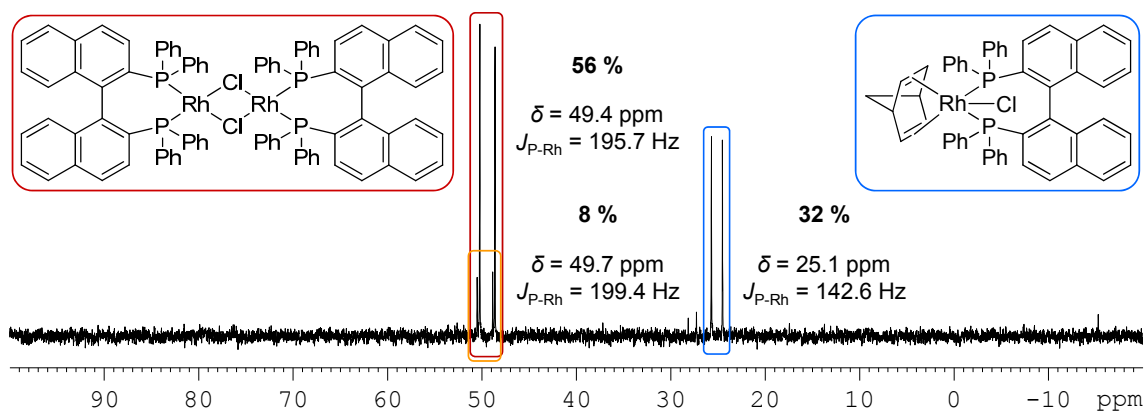


Abbildung A 128. ^{31}P -NMR-Spektrum des in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$ gelösten Niederschlages aus dem Reaktionsgemisch von $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**2**) und BINAP (1 : 2) in $i\text{PrOH}$.

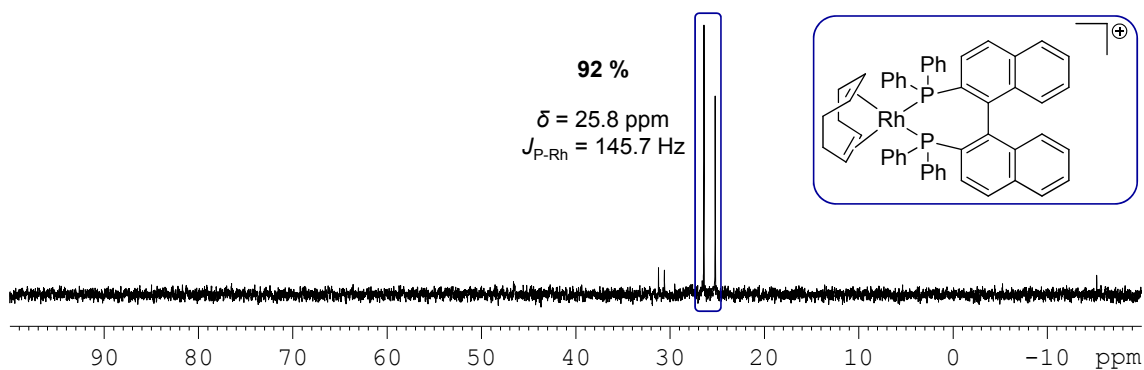


Abbildung A 129. ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ gelöst in $\text{MeOH-}d_4/\text{THF-}d_8$ nach Zugabe von 40 Äquivalenten COD.

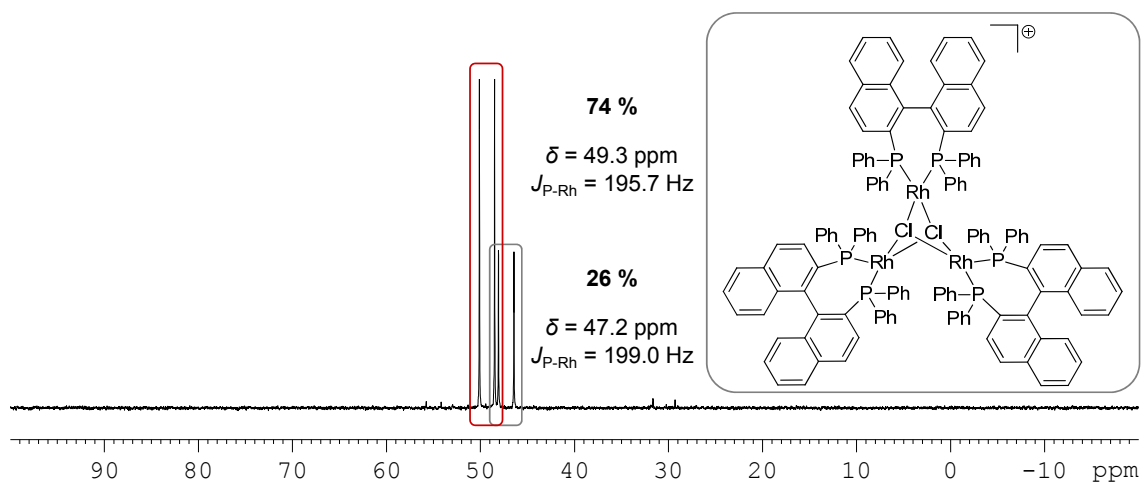


Abbildung A 130. ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ gelöst in $\text{MeOH-}d_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$.

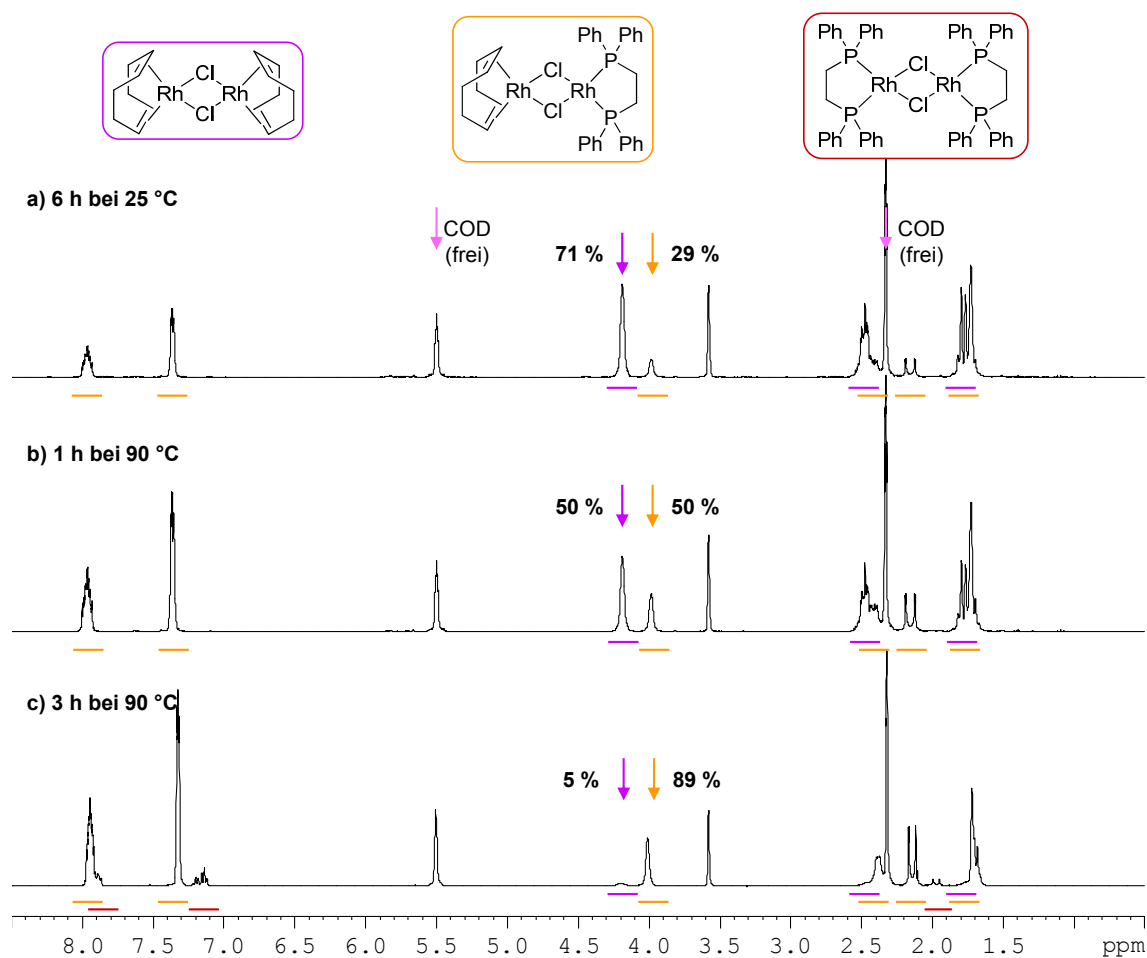


Abbildung A 131. ^1H -NMR-Spektren der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]_2$ (**1**) und DPPE im Verhältnis 1 : 1 nach a) 6 Stunden bei Raumtemperatur, b) 1 Stunden bei 90 °C und c) 3 Stunden bei 90 °C.

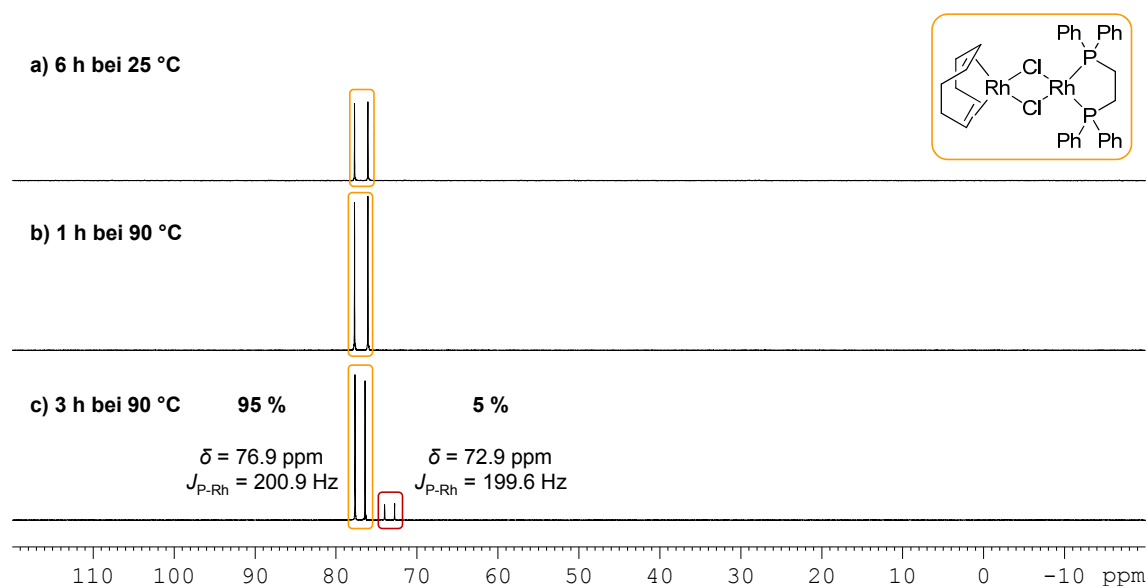


Abbildung A 132. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]_2$ (**1**) und DPPE im Verhältnis 1 : 1 nach a) 6 Stunden bei Raumtemperatur, b) 1 Stunden bei 90 °C und c) 3 Stunden bei 90 °C.

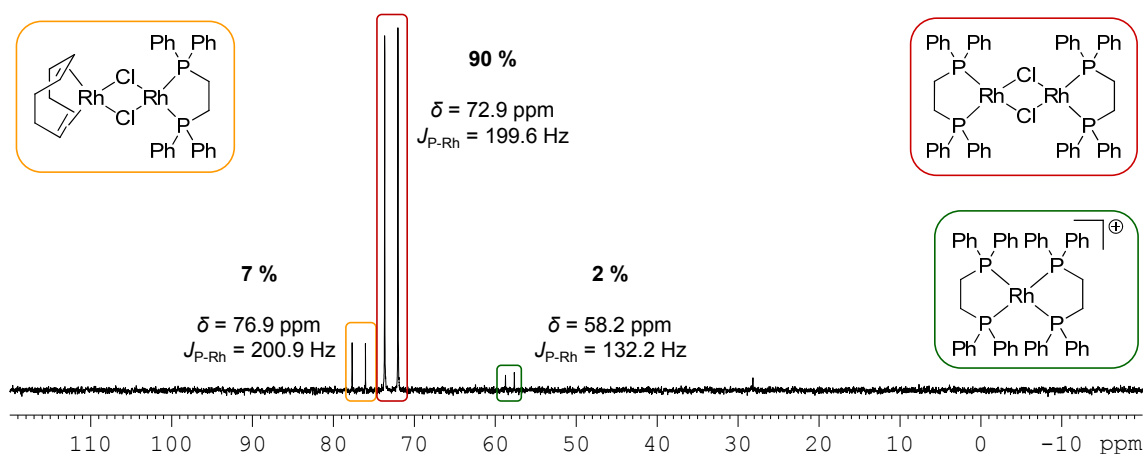


Abbildung A 133. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{DPPE})]$ und DPPE im Verhältnis 1 : 1 in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen. Als Niederschlag liegt $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ vor.

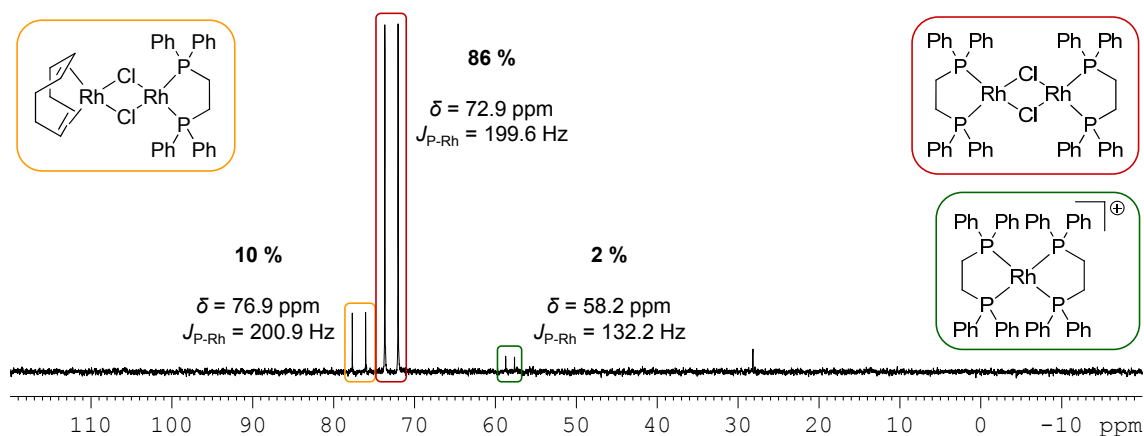


Abbildung A 134. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{DPPE})]$ und DPPE im Verhältnis 1 : 1 in $\text{THF-}d_8$ unter Standardbedingungen nach 60 min bei 120°C . Der zuvor vorhandene Niederschlag ist vollständig gelöst.

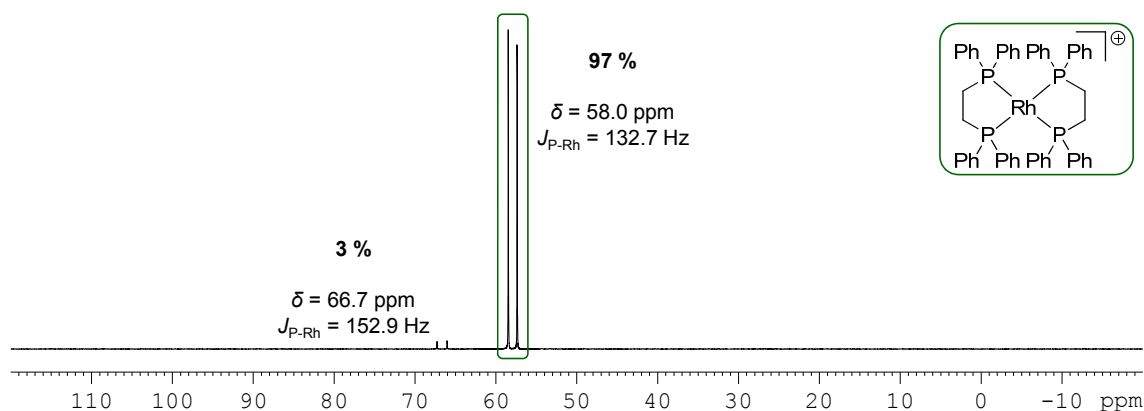


Abbildung A 135. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ und DPPE im Verhältnis 1 : 1 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$ unter Standardbedingungen.

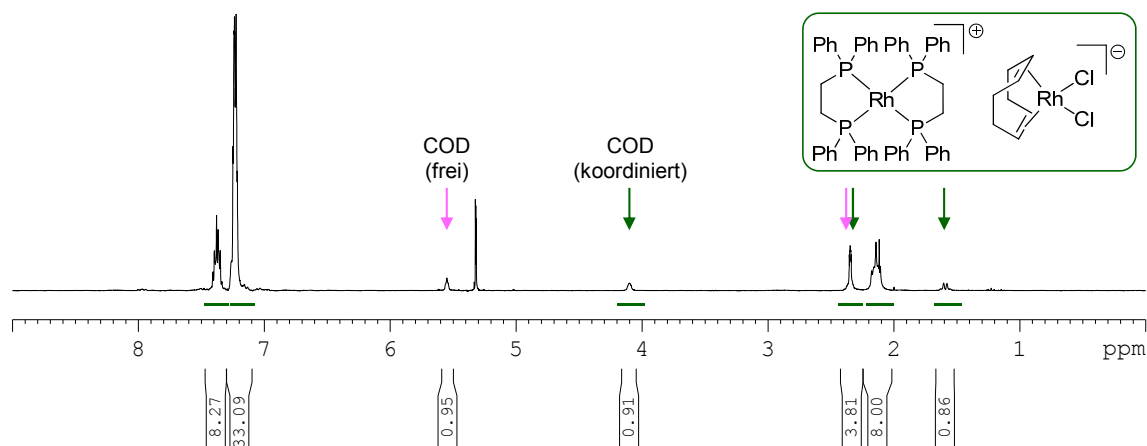


Abbildung A 136. ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ und DPPE im Verhältnis 1 : 1 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$.

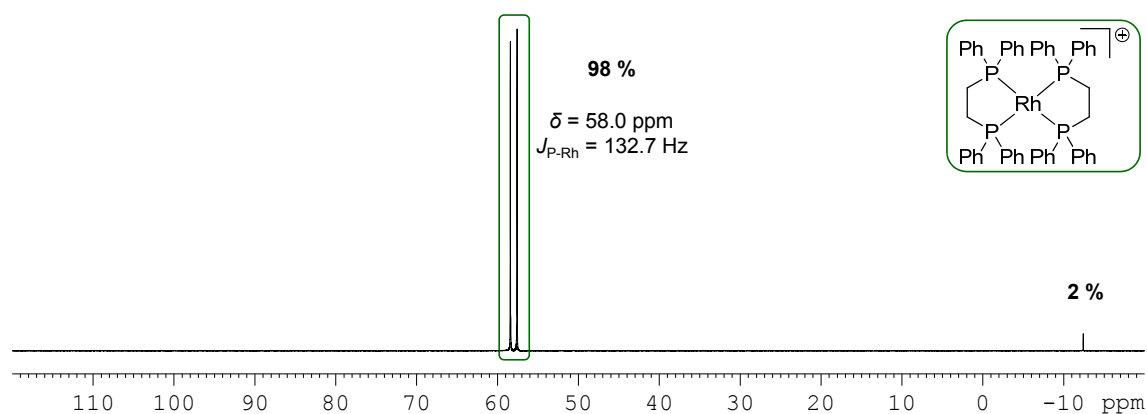


Abbildung A 137. ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ und DPPE im Verhältnis 1 : 2 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$.

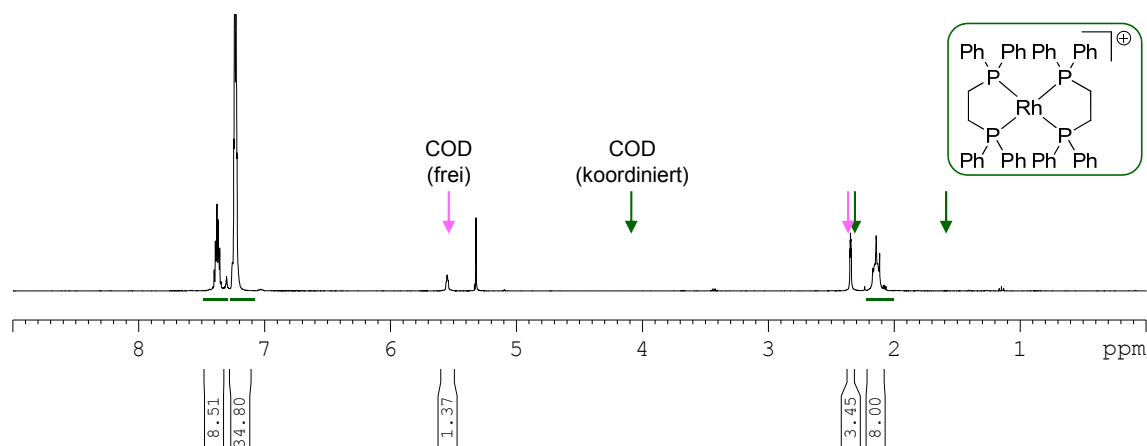


Abbildung A 138. ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ und DPPE im Verhältnis 1 : 2 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$.

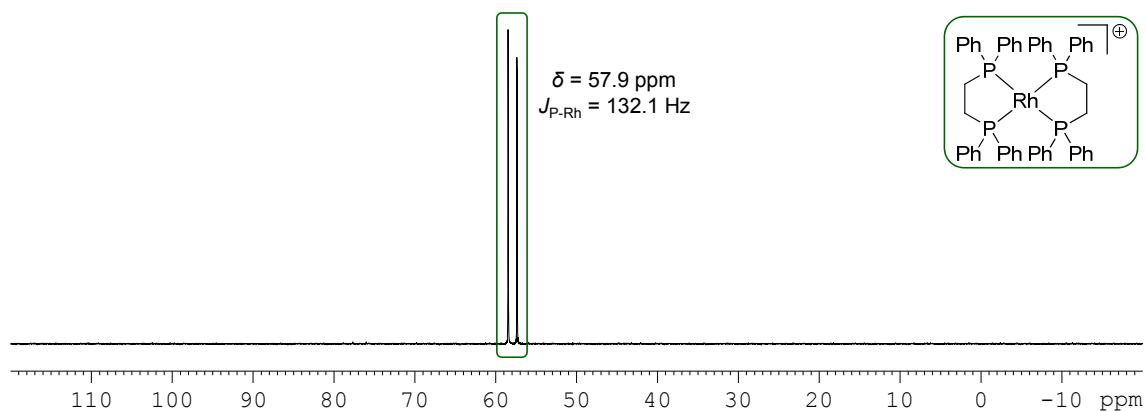


Abbildung A 139. ^{31}P -NMR-Spektrum des in $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ gelösten Niederschlages vom Reaktionsgemisch aus $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2]\text{Cl}$ und $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (1) im Verhältnis 2 : 1 in $\text{THF}-d_8$.

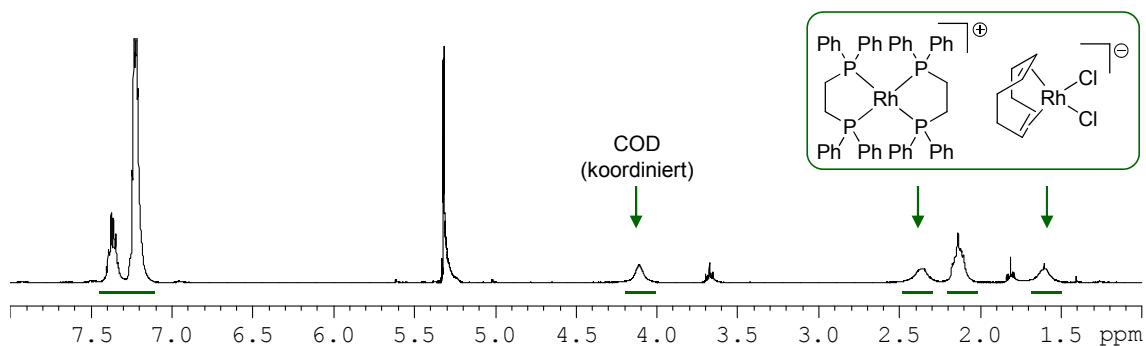


Abbildung A 140. ^1H -NMR-Spektrum des in $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ gelösten Niederschlages vom Reaktionsgemisch aus $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2]\text{Cl}$ und $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ im Verhältnis 2 : 1 in $\text{THF}-d_8$.

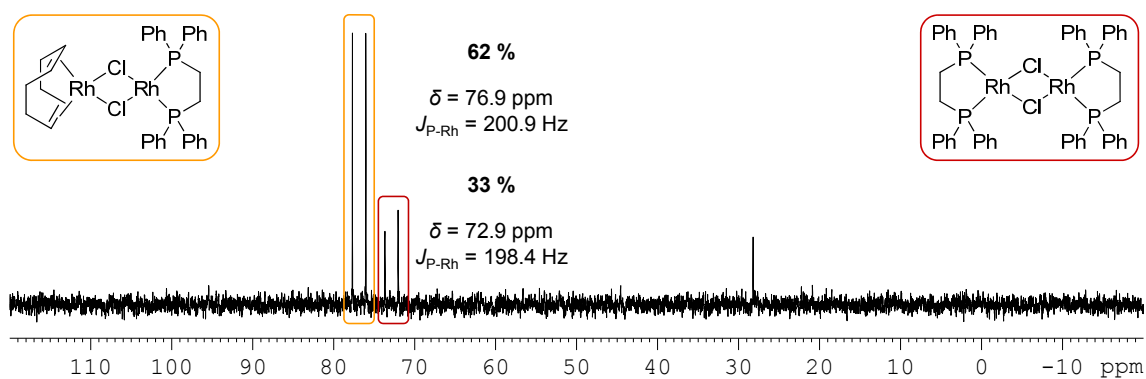


Abbildung A 141. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2]\text{Cl}$ und $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ im Verhältnis 2 : 1 in $\text{THF}-d_8$.

6.5.3 Ergänzende Abbildungen und Tabellen zu Kapitel 4

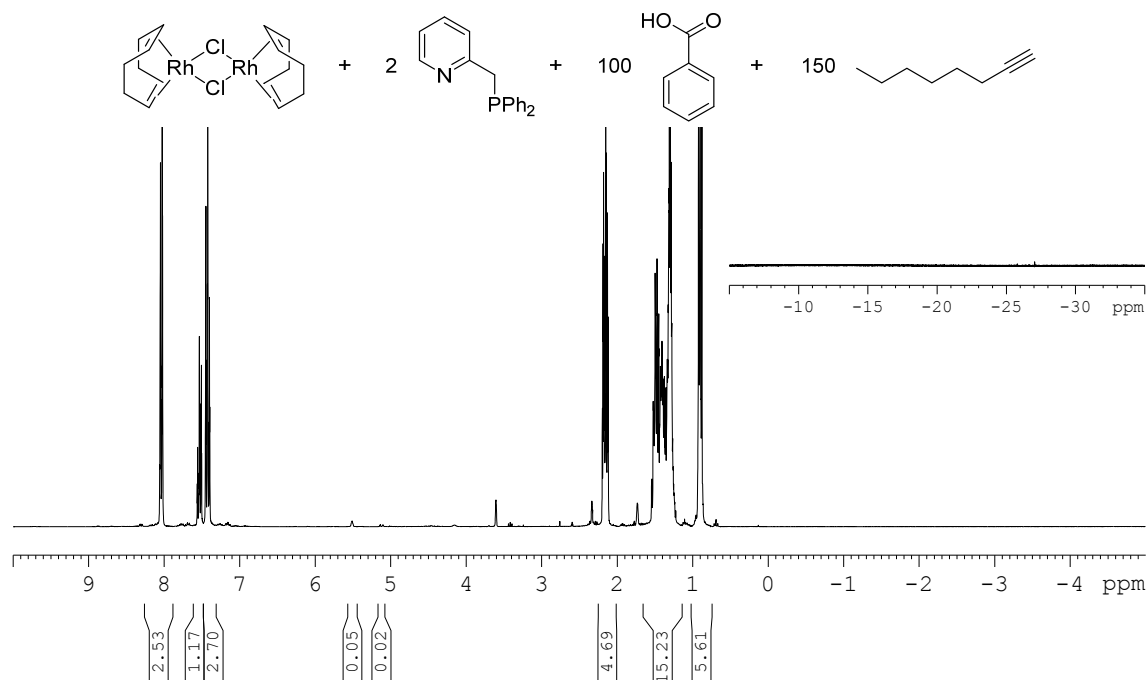
Z-selektive *anti*-Markovnikov Addition von Carbonsäuren an terminale Alkine

Abbildung A 142. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]_2$, DPPMP, Benzoessäure und 1-Octin im Verhältnis von 1 : 2 : 100 : 150 gelöst in 0.8 ml $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur.

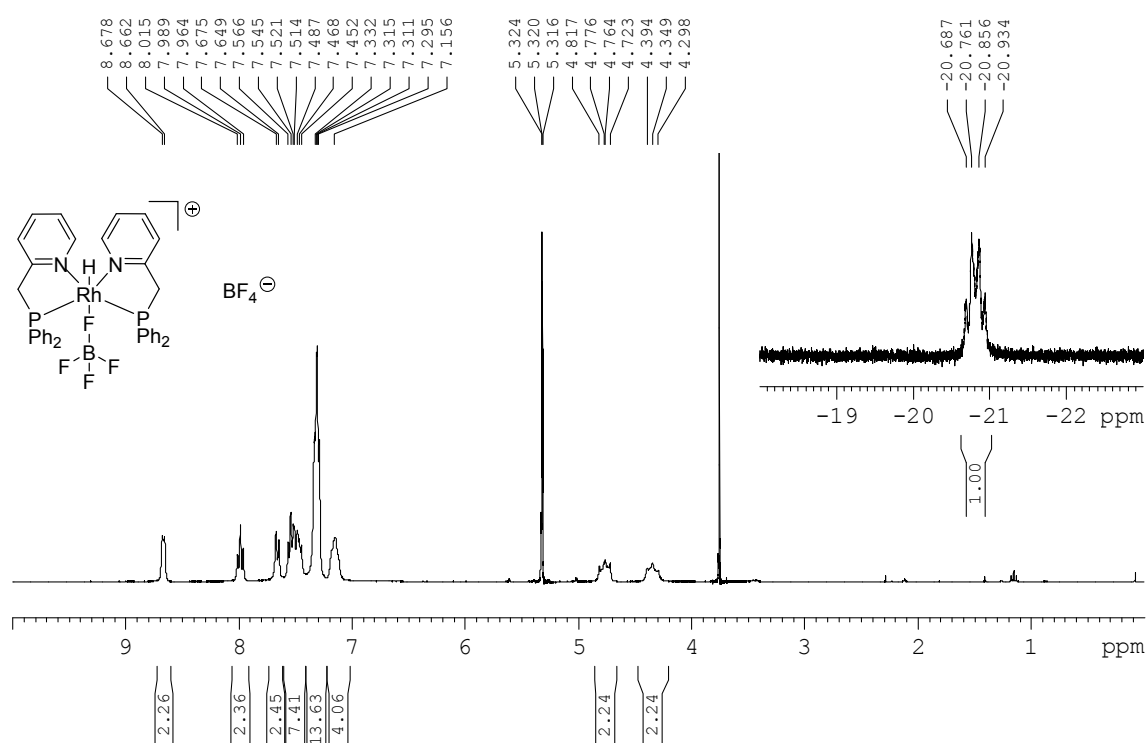


Abbildung A 143. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der in $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$ gelösten Kristalle von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{DPPMP})_2(\text{BF}_4)]\text{BF}_4$.

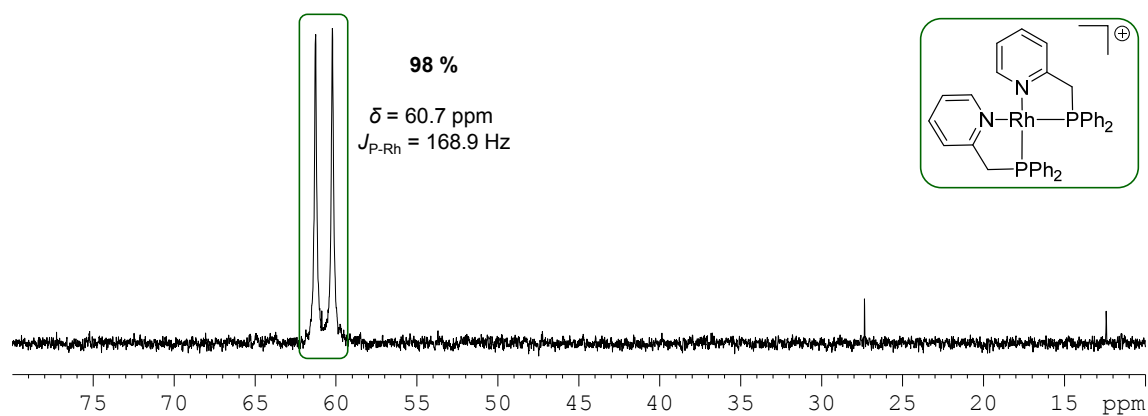


Abbildung A 144. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$, DPPMP und Benzoesäure im Verhältnis 1 : 1 : 4 in 0.8 ml $\text{THF-}d_8$ nach 30 min bei 110 °C.

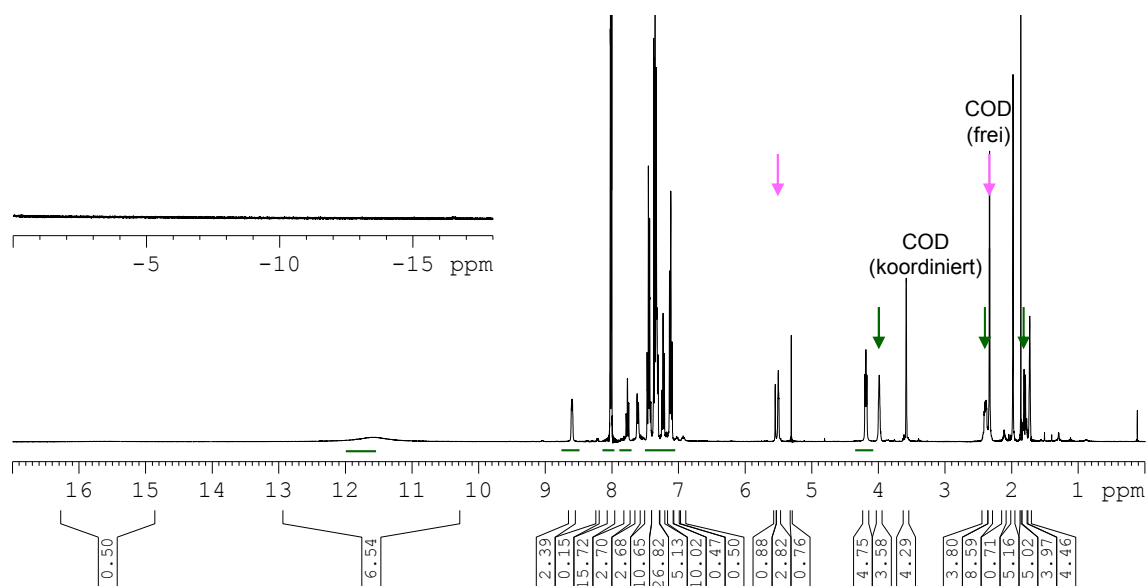


Abbildung A 145. ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$, DPPMP und Benzoesäure im Verhältnis 1 : 1 : 4 in 0.8 ml $\text{THF-}d_8$ nach 30 min bei 110 °C.

Tabelle A 2. Rhodium katalysierte intermolekulare Hydro-oxycarbonylierung.^[107]

Prozedur: A ^[a] (4 h) B ^[b] (1 h) C ^[c] (16/24 h) 110 °C, 16 h		$\text{R}^1\text{COOH} + \text{R}^2\text{C}\equiv\text{C} \longrightarrow \text{R}^1\text{COOCH=CH(R}^2\text{)} + \text{R}^1\text{COOCH}_2\text{CH(R}^2\text{)C}\equiv\text{C}$	
		AM-Z/AM-E	M
	A ^[a] 99%, ^[d] 95/2/3 ^[e] B ^[b] 90%, 96/2/2 C ^[c,f] 90%, 94/3/3		A 99%, 96/-/4 C ^[f] 81%, 95/-/5
	A 66%, 97/-/3 C ^[f] 88%, 95/-/5		A 71%, 93/3/4 C ^[f] 83%, 94/2/4
	A 69%, 93/2/5		A 56%, 96/2/2 C ^[g] 85%, 97/-/3
	A 90%, 93/-/7 B 58%, 94/-/6		A 99%, 94/-/6
	16a <i>R</i> = CPh ₃ A 99%, 96/-/4 16b <i>R</i> = TBDMS A 99%, 96/-/4 B 67%, 97/-/3		A 99%, 94/3/3

^[a] Nach der Reaktion von [Rh(COD)(acac)] (0.0088 mmol) mit DPPMP (0.0088 mmol) und Carbonsäure (0.44 mmol) in THF (0.7 ml) bei 50 °C wird das Alkin (0.66 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch in einem Schlenkgefäß 4 Stunden bei 110 °C gerührt.

^[b] Nach der Reaktion von [Rh(COE)₂(acac)] (0.0088 mmol) mit DPPMP (0.0088 mmol), Carbonsäure (0.44 mmol) und Cs₂CO₃ (0.0088 mmol) in THF (0.7 ml) bei Raumtemperatur wird das Alkin (0.66 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch in einem Schlenkgefäß 1 Stunden bei 110 °C gerührt.

^[c] [Rh(COD)(μ₂-Cl)]₂ (0.0044 mmol), DPPMP (0.0088 mmol), Carbonsäure (0.44 mmol) und Alkin (0.66 mmol) werden in THF (4 ml) in einem Schlenkgefäß 16–24 Stunden bei 110 °C gerührt.

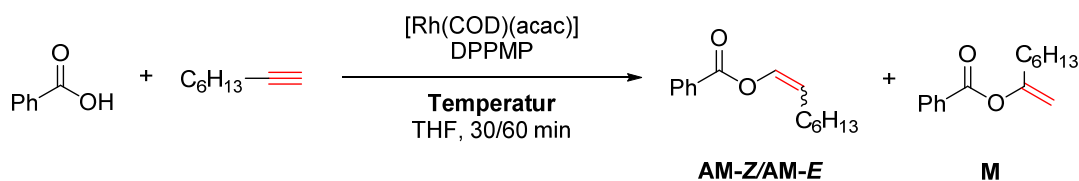
^[d] Isolierte Ausbeute nach chromatographischer Reinigung mit Kieselgel.

^[e] Verhältnis **AM-Z/AM-E/M** ermittelt durch GC Analyse und/oder Integration der olefinischen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum.

^[f] Reaktionszeit: 16 Stunden.

^[g] Reaktionszeit: 24 Stunden.

Tabelle A 3. Addition von Benzoesäure an 1-Octin katalysiert durch den in situ generierten Katalysator aus [Rh(COD)(acac)]/DPPMP bei verschiedenen Temperaturen nach 30 bzw. 60 min Reaktionszeit.



Eintrag	T [°C]	t [min]	AM-Z/AM-E/M ^[a]	Ausbeute [%] ^[b]
1	95	30	95/2/3	66
2	100	30	95/2/3	80
3	105	30	96/2/2	98
4	110	30	93/3/4	64
5	90	60	95/3/2	45
6	100	60	95/2/3	95
7	105	60	96/2/2	98
8	110	60	90/5/5	77
9	120	60	50/11/39	25

Reaktionsbedingungen: 0.01 mmol [Rh(COD)(acac)], 0.01 mmol DPPMP und 0.5 mmol Benzoesäure gelöst in 1 ml THF und 10 min bei 50 °C gerührt, anschließend erfolgt die Zugabe von 0.73 mmol 1-Octin und das Reaktionsgemisch wird 30 bzw. 60 min bei der entsprechenden Temperatur gerührt.

^[a] Ermittelt durch Integration der olefinischen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum.

^[b] Ermittelt durch Integration der Protonen der Benzoesäure.

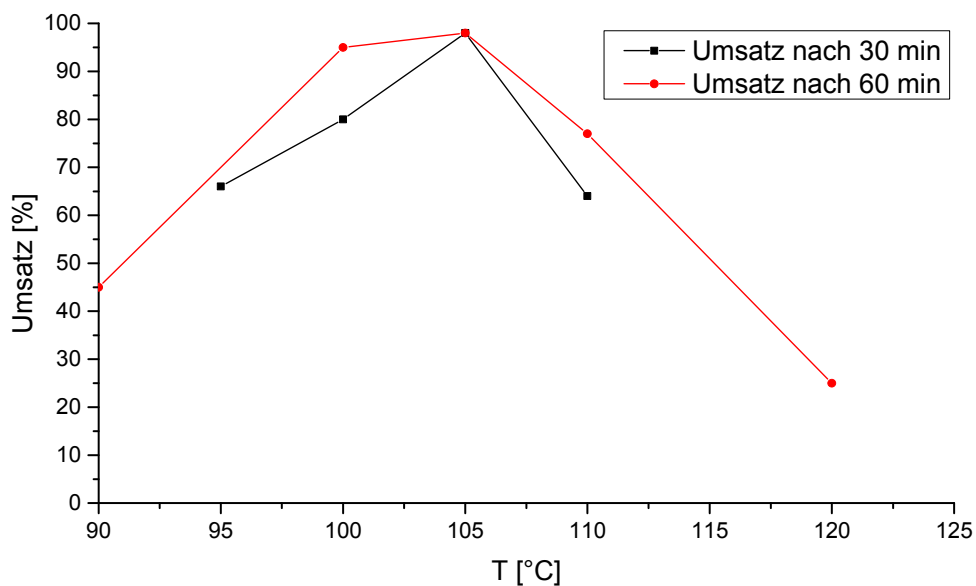
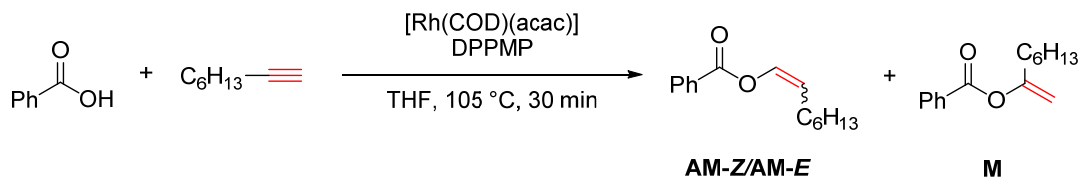


Abbildung A 146. Graphische Darstellung des Umsatzes der Addition von Benzoesäure an 1-Octin mit dem Katalysatorsystem $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]/\text{DPPMP}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Tabelle A 4. Addition von Benzoesäure an 1-Octin katalysiert durch den *in situ* generierten Katalysator aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]/\text{DPPMP}$ bei 105 °C nach 30 min Reaktionszeit.



Eintrag	THF [ml]	AM-Z/AM-E/M ^[a]	Ausbeute [%] ^[b]
1	2	96/2/2	38
2	3	97/2/1	47
3	6	97/2/1	43

Reaktionsbedingungen: 0.0032 mmol $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$, 0.0032 mmol DPPMP und 0.64 mmol Benzoesäure gelöst in THF und 10 min bei 50 °C gerührt, anschließend erfolgt die Zugabe von 0.88 mmol 1-Octin und das Reaktionsgemisch wird 30 min bei 105 °C gerührt.

^[a] Ermittelt durch Integration der Olefinischen Protonen in $^1\text{H-NMR}$.

^[b] Ermittelt durch Integration der Protonen der Benzoesäure.

Mechanistische Untersuchungen zur propargylichen CH-Aktivierung

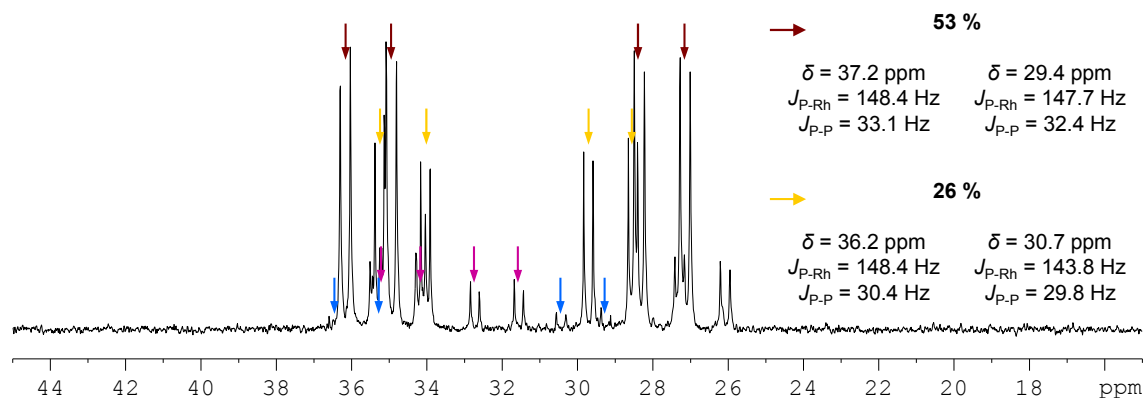


Abbildung A 147. ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**1**), DPEPHOS und Benzoesäure in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{-}d_4$ sowie anschließender Zugabe von 1-Octin.

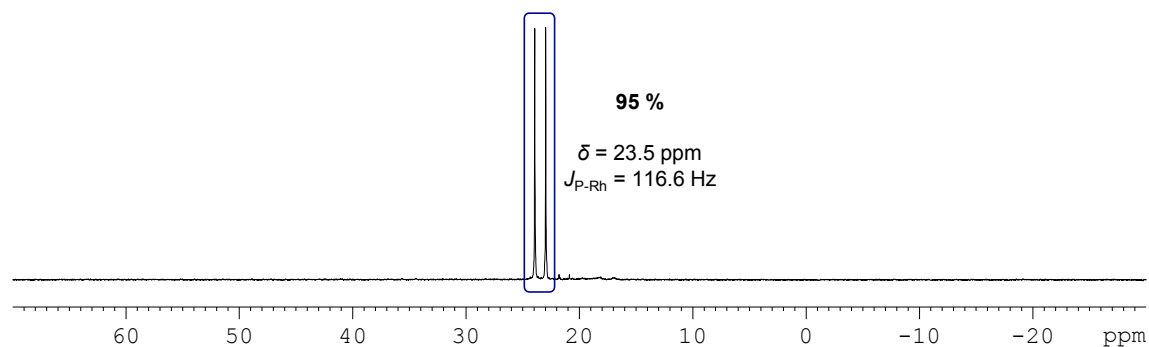


Abbildung A 148. ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**1**), DPEPHOS und 1-Octin in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{-}d_4$ nach 24 Stunden bei Raumtemperatur.

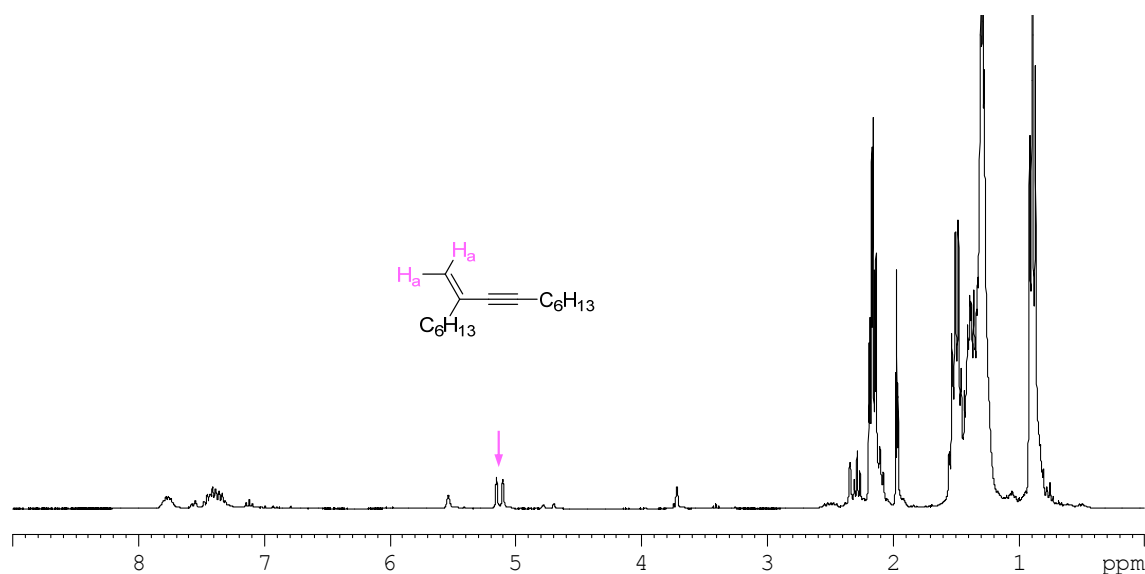


Abbildung A 149. ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ (**1**), DPEPHOS und 1-Octin in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{-}d_4$ nach 24 Stunden bei Raumtemperatur.

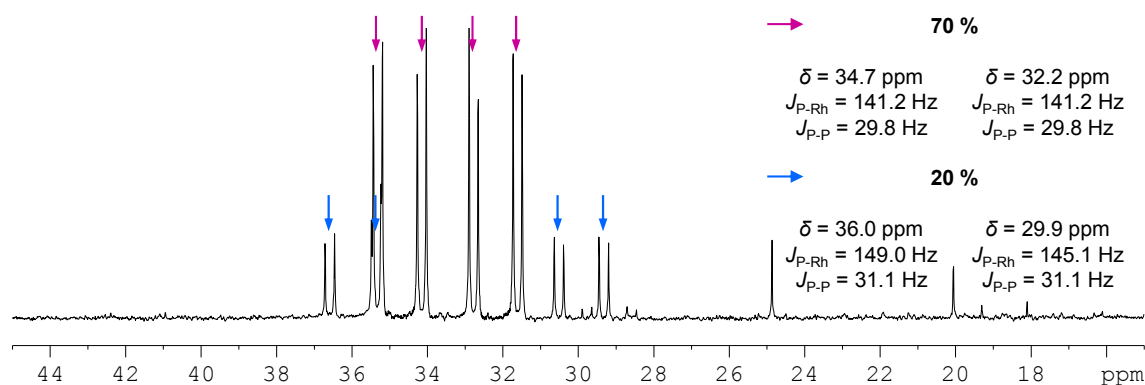


Abbildung A 150. ^{31}P -NMR-Spektrum des *in situ* Gemisches von $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\mu_2\text{-Cl})_2]$, Benzoesäure und 1-Octin im Verhältnis von 1 : 40 : 80 in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{-}d_4$ nach 16 Stunden bei 70 °C.

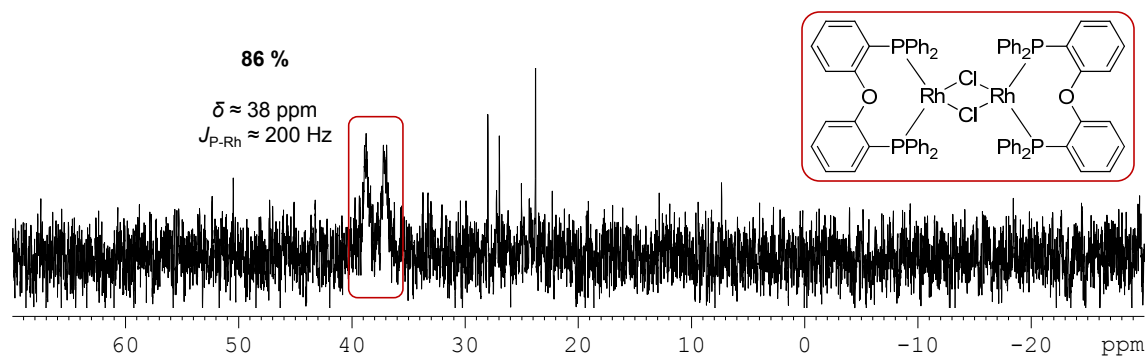


Abbildung A 151. ^{31}P -NMR-Spektrum des Gemisches aus $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ und dem isolierten Markovnikov-Produkt (**M**) in $\text{THF-}d_8$.

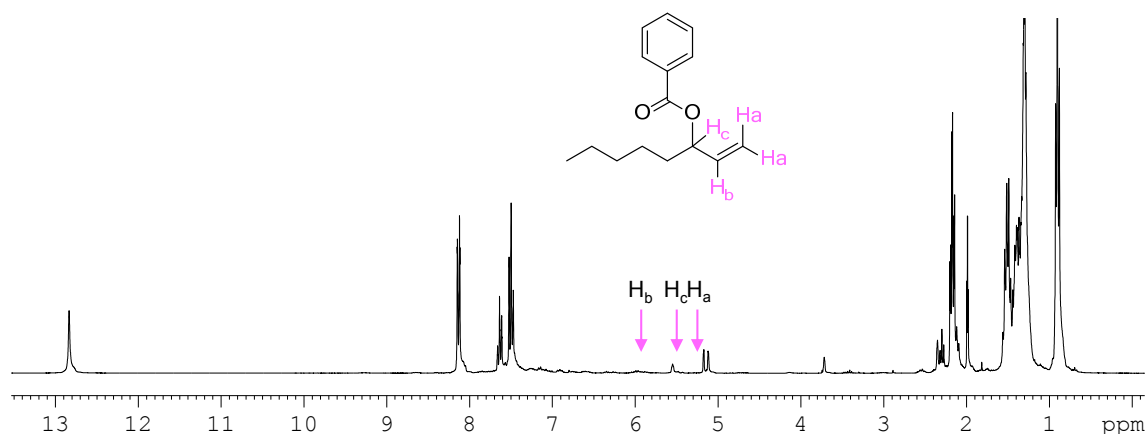


Abbildung A 152. ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches aus $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**1**), DPEPHOS und 1-Octin im Verhältnis von 1 : 2 : 80 in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{-}d_4$ nach 24 Stunden bei Raumtemperatur und anschließender Zugabe von 40 Äquivalenten Benzoesäure.

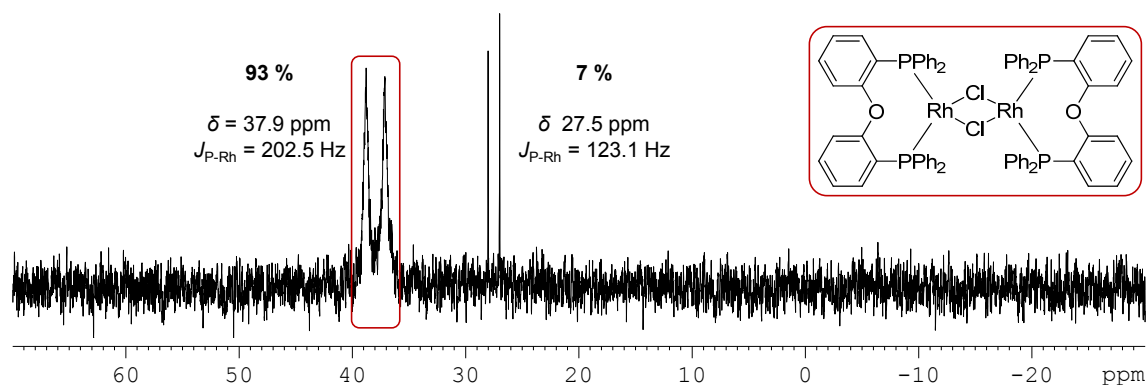


Abbildung A 153. ^{31}P -NMR-Spektrum des Gemisches aus $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\mu_2\text{-Cl})]_2$ und dem Hydrierprodukt Benzoesäure-3-octylester in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{THF-}d_8$.

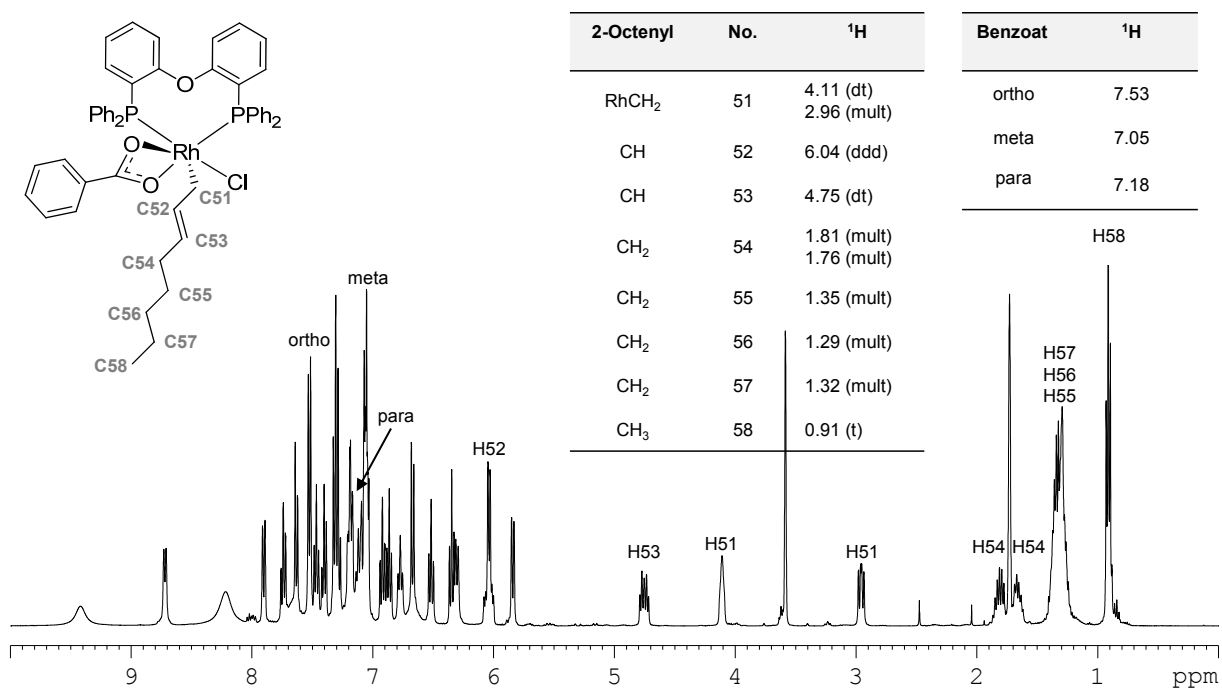


Abbildung A 154. ^1H -NMR-Spektrum der in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur gelösten Kristalle von $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\sigma\text{-Allyl})(\text{Benzoat})\text{Cl}]$.

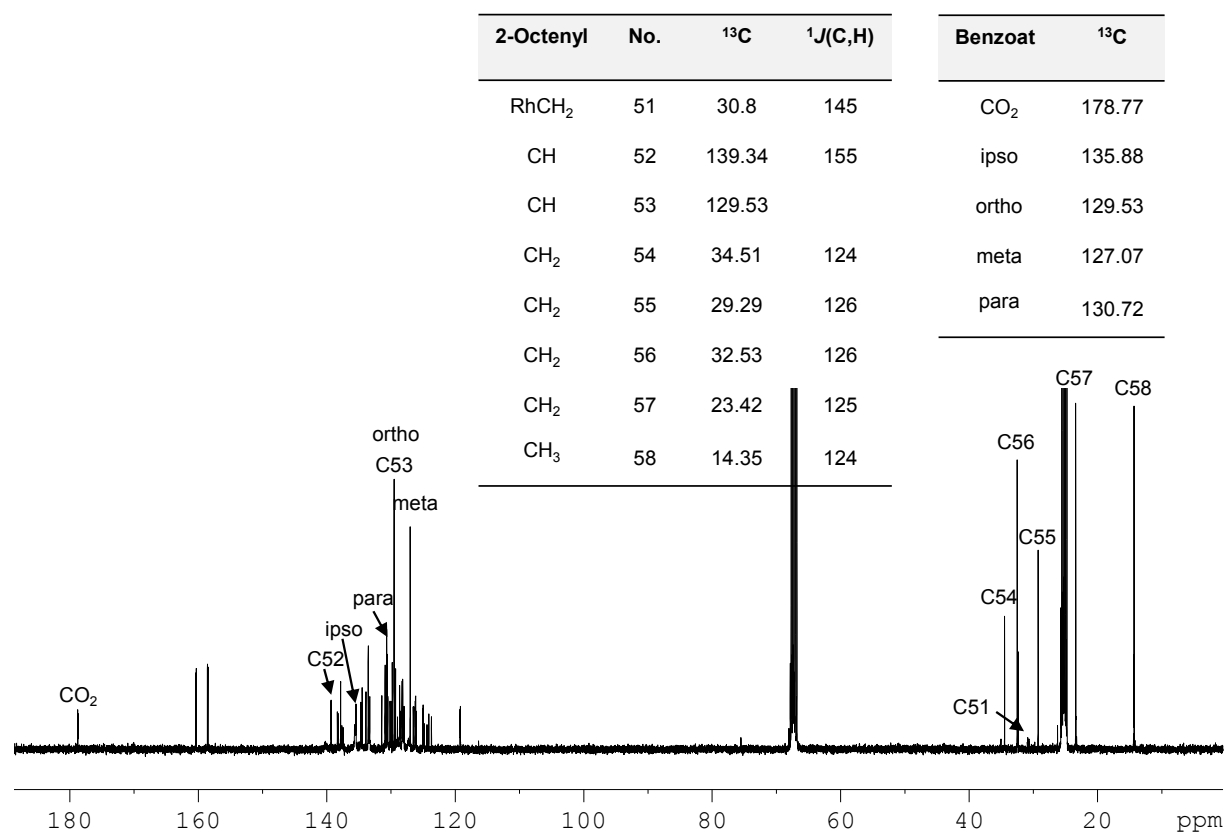


Abbildung A 155. ^{13}C -NMR-Spektrum der in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur gelösten Kristalle von $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\sigma\text{-Allyl})(\text{Benzoat})\text{Cl}]$.

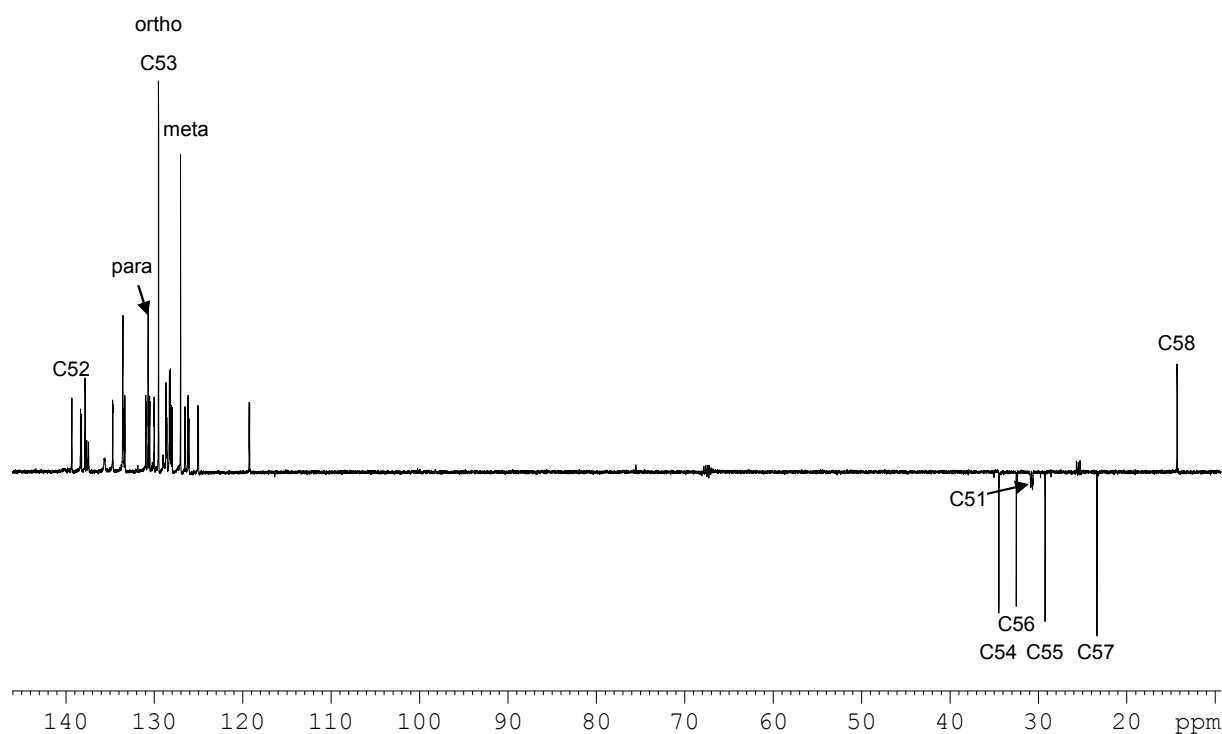


Abbildung A 156. ^{13}C -DEPT-Spektrum der in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur gelösten Kristalle von $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\sigma\text{-Allyl})(\text{Benzoat})\text{Cl}]$.

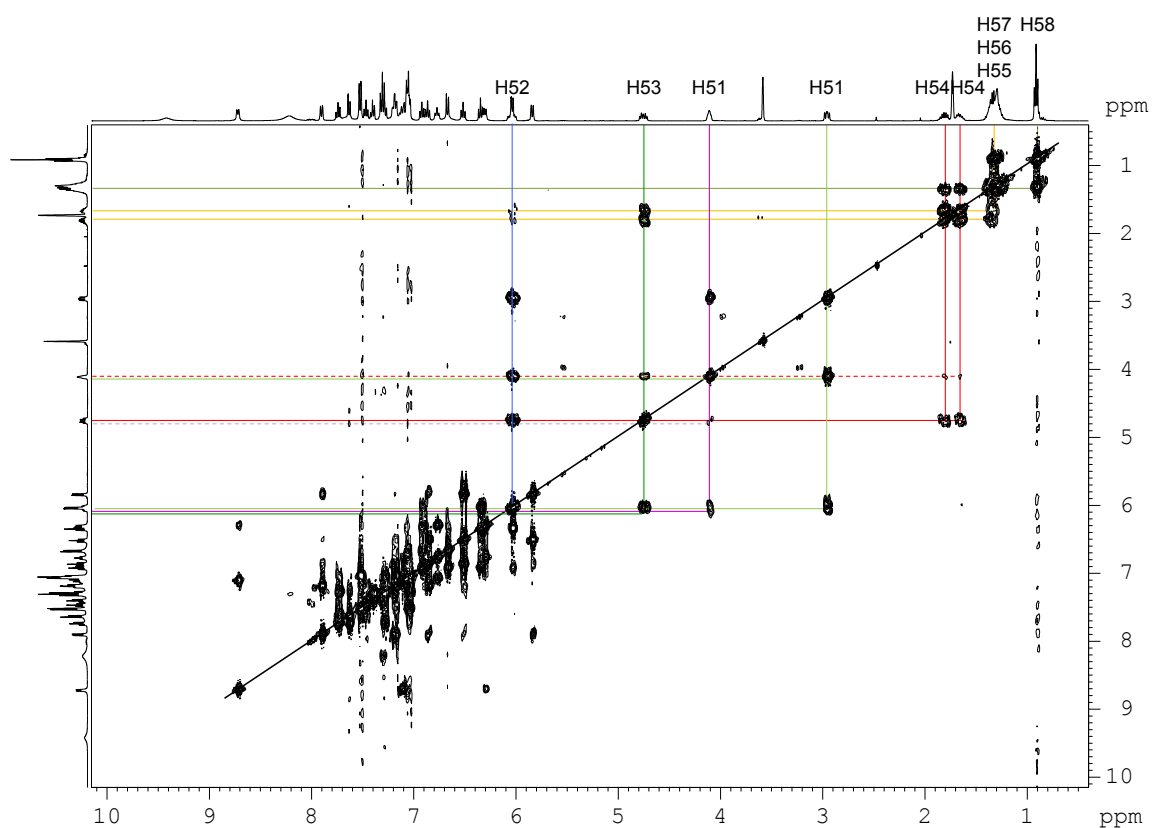


Abbildung A 157. ^1H -COSY-Spektrum der in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur gelösten Kristalle von $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\sigma\text{-Allyl})(\text{Benzoat})\text{Cl}]$.

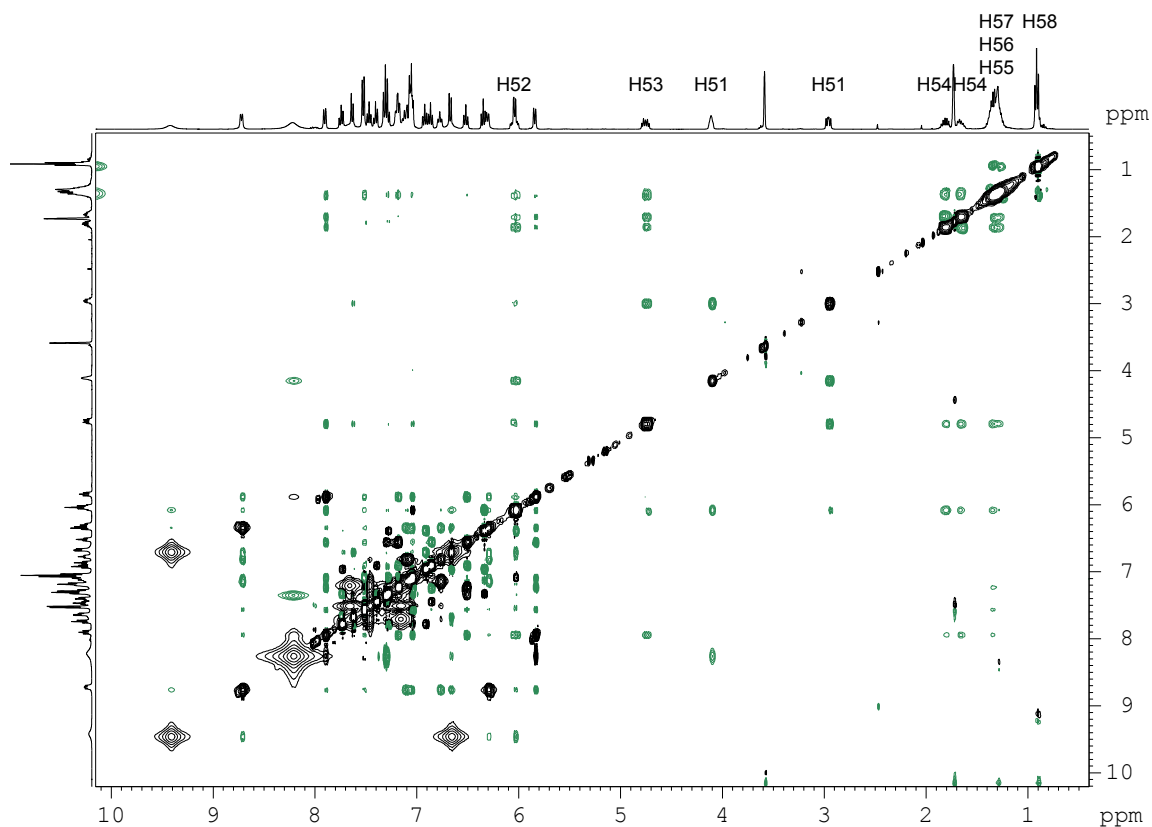


Abbildung A 158. ^1H -NOESY-Spektrum der in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur gelösten Kristalle von $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\sigma\text{-Allyl})(\text{Benzoat})\text{Cl}]$.

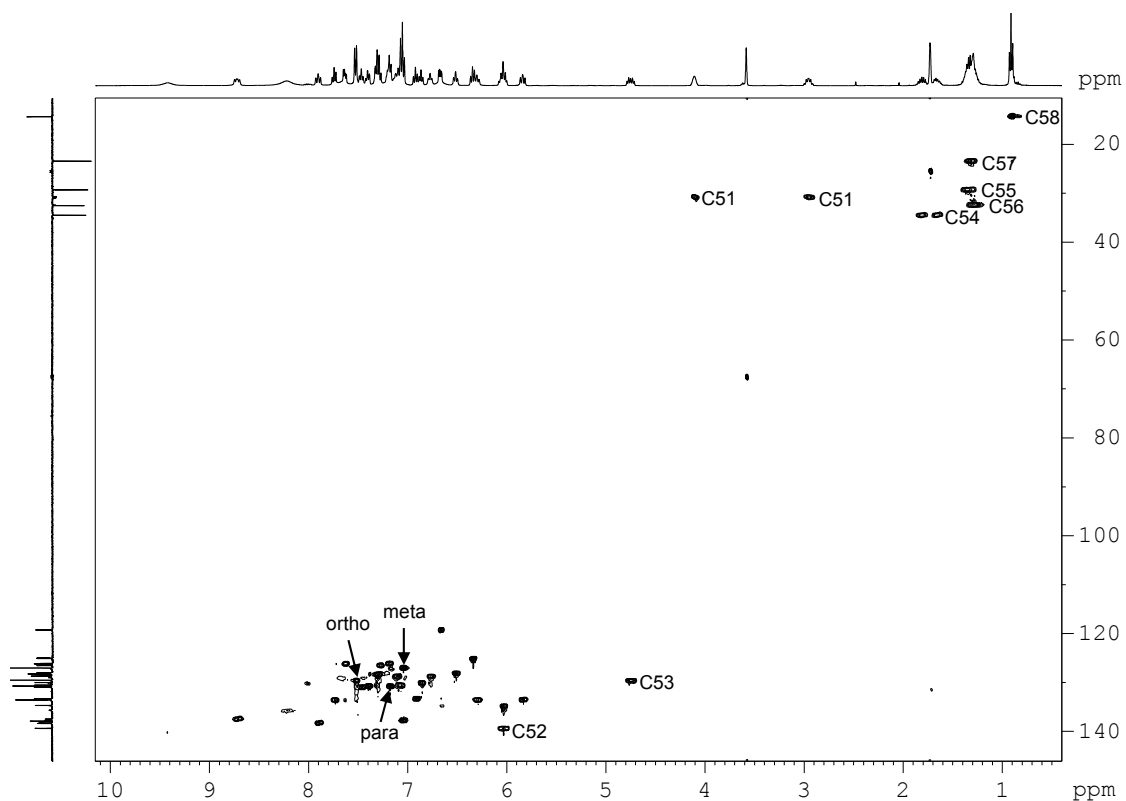


Abbildung A 159. ^1H -HSQC-Spektrum der in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur gelösten Kristalle von $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\sigma\text{-Allyl})(\text{Benzoat})\text{Cl}]$.

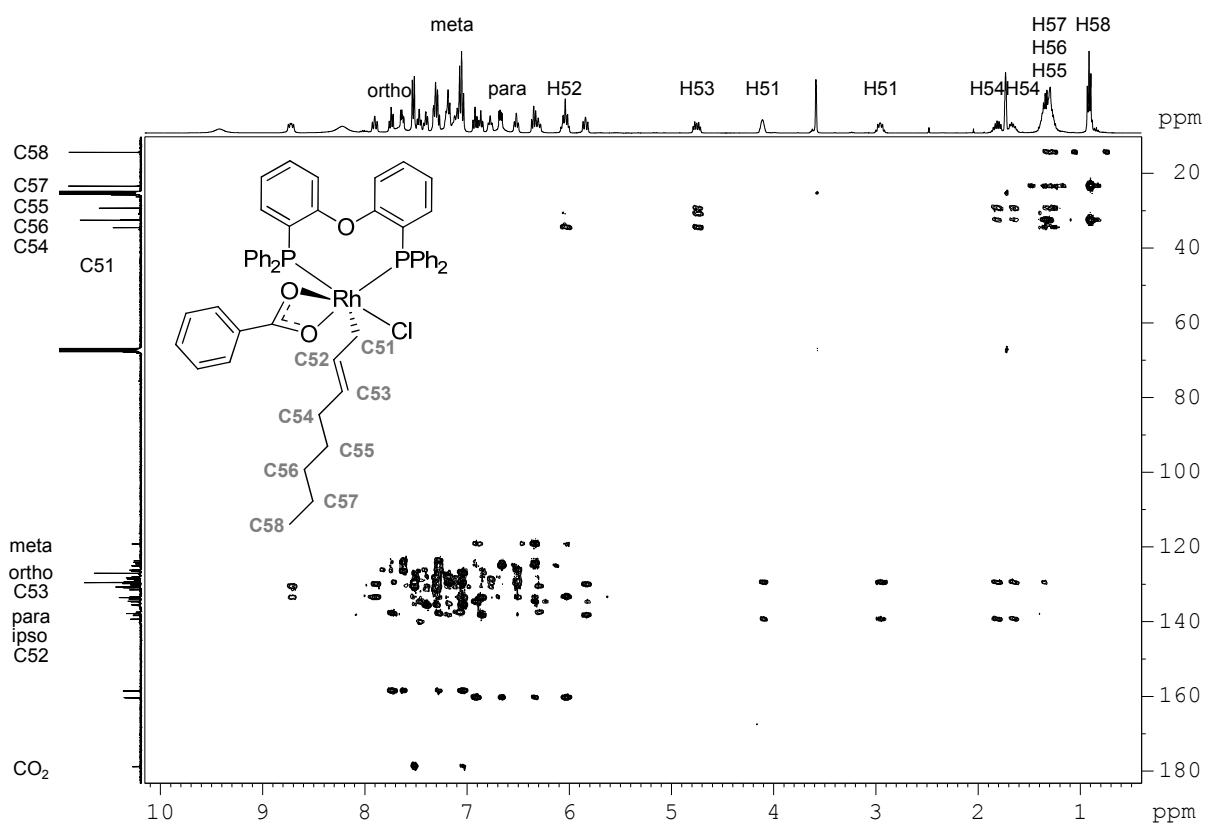


Abbildung A 160. ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektrum der in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur gelösten Kristalle von $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\sigma\text{-Allyl})(\text{Benzoat})\text{Cl}]$.

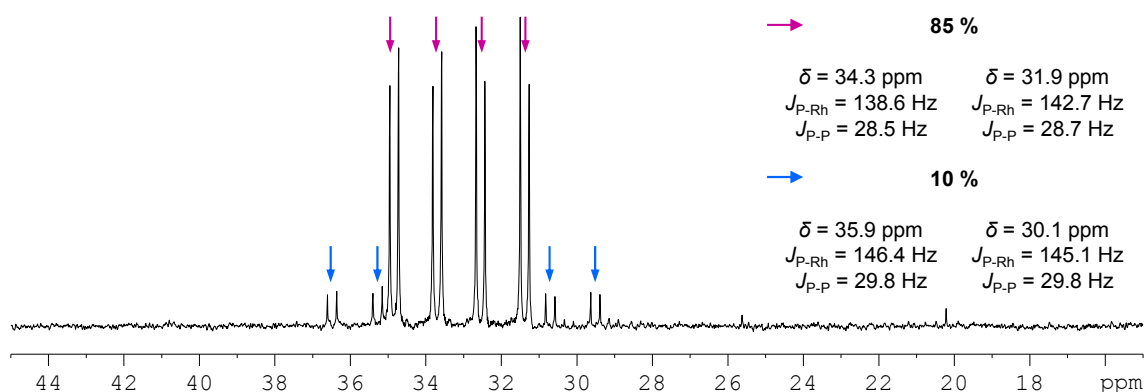


Abbildung A 161. ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches aus $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\sigma\text{-Allyl})(\text{Benzoat})\text{Cl}]$, Benzoesäure und 1-Octin im Verhältnis von 1 : 50 : 80 in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{-}d_4$ nach 16 Stunden bei 70°C .

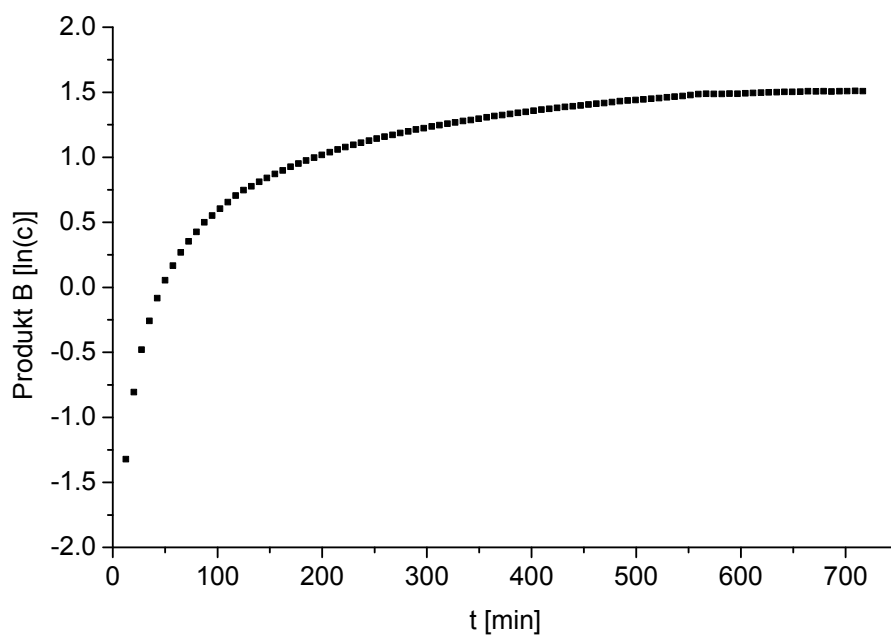


Abbildung A 162. Graphische Prüfung der Daten $\ln(c_{\text{B}})$ gegen die Zeit (t) (Reaktion 1. Ordnung) der Addition von Benzoesäure mit 1-Octin in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{-}d_2$.

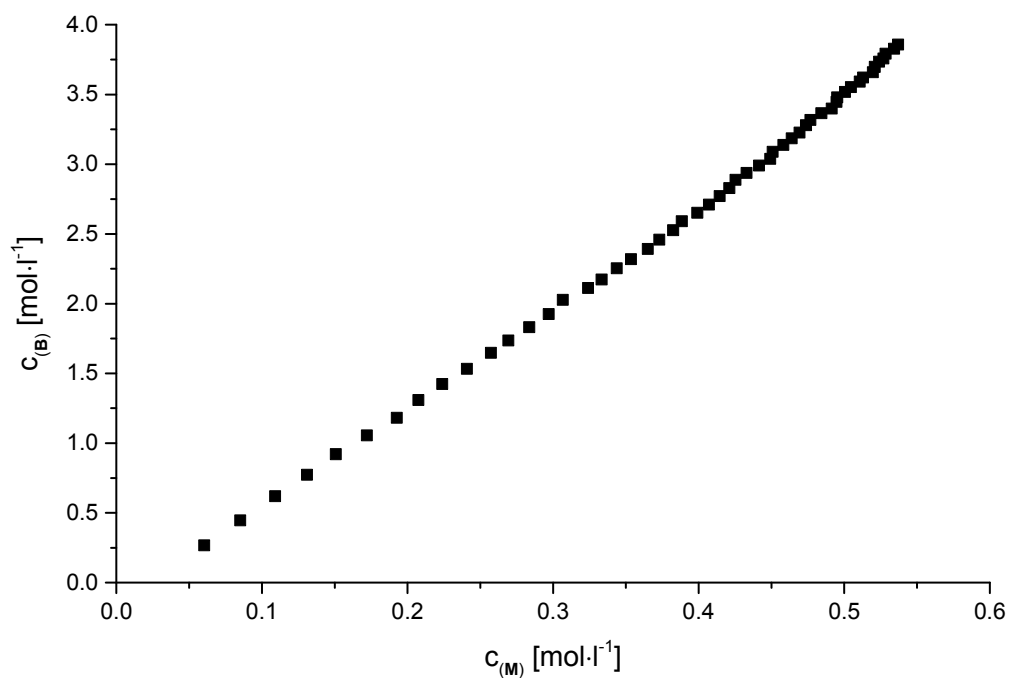


Abbildung A 163. Auftragung der aus dem ^1H -NMR-Spektrum ermittelten Konzentration c von **(B)** gegen **(M)**.

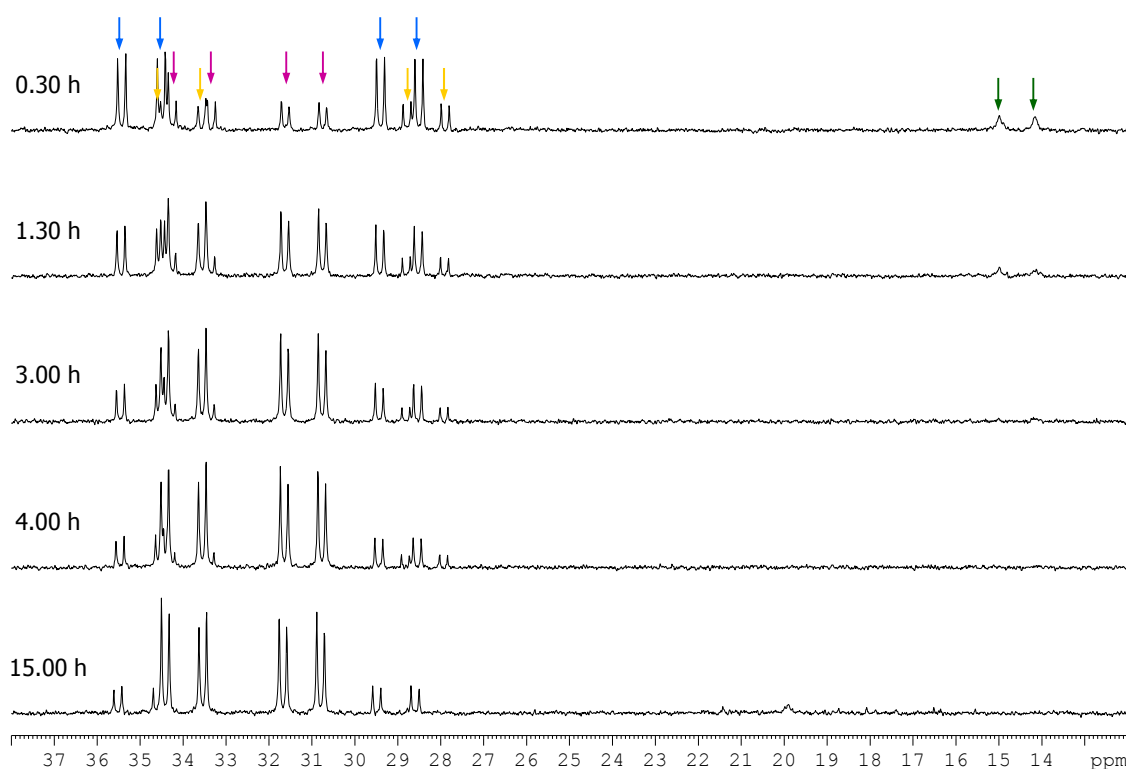


Abbildung A 164. Ausgewählte ^{31}P -NMR-Spektren während der Addition von Benzoesäure mit 1-Octin ausgehend von $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (0.008 mmol), DPEPHOS, Benzoesäure sowie 1-Octin sind im Verhältnis 1 : 2 : 50 : 100 in 0.6 ml $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{-}d_4$ bei 70 °C.

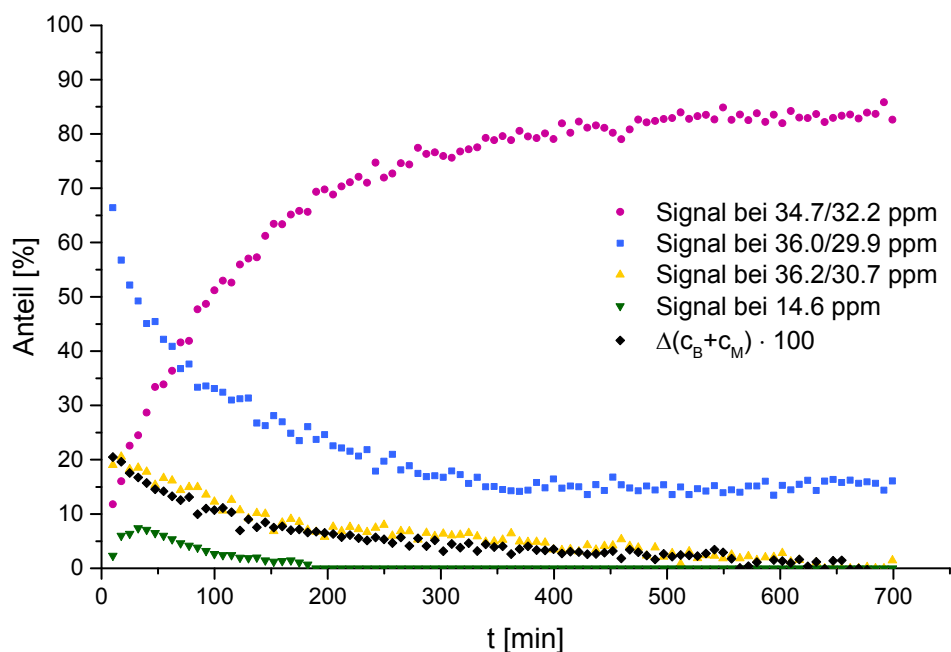


Abbildung A 165. Auftragung der aus dem jeweiligen ^{31}P -NMR-Spektrum ermittelten Anteile der Rhodiumkomplexe, die während der Addition von Benzoesäure am 1-Octin ausgehend von $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (0.008 mmol), DPEPHOS, Benzoesäure sowie 1-Octin sind im Verhältnis 1 : 2 : 50 : 100 in 0.6 ml $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{-}d_4$ bei 70 °C nachweisbar sind, sowie des kumulativen Differenzenquotienten $\Delta(c_B+c_M)$ (normiert mit 100), als Fuktion der Zeit.

6.6 Kristallographische Daten

Tabelle A 5. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der Neutralkomplexe der allgemeinen Form $[\text{Rh}(\text{Bisphosphan})(\mu_2\text{-Cl})_2]$.

Ligand	Rh-Rh	Rh-Cl	Rh-P	Cl-Rh-Cl	P-Rh-P	P-Rh-P/ Cl-Rh-Cl ^[a]	Cl-Rh1-Cl/ Cl-Rh2-Cl	Referenz CSD
D ^t BPM ^[b] (zwei Moleküle pro Ele- mentar- zelle)	3.272 3.260	2.409 – 2.435(3) 2.408 – 2.436(2)	2.164 – 2.201(3) 2.184 – 2.204(3)	85.14(8), 85.47(9) 84.96(9), 85.52(8)	75.79(10), 76.37(9) 75.23(10), 75.69(9)	1.04, 0.85 2.55, 1.26	132.90 132.50	[113] YUWFEB
D ⁱ PPE ^[b]	3.378	2.416(2), 2.427(2) 2.435(2), 2.448(2)	2.181(2), 2.183(2) 2.186(2), 2.189(2)	93.03 93.86	86.43 86.67	2.70, 6.92	137.10	[114] FEMWU Q
D ⁱ FEPE	3.219(2)	2.391(4), 2.405(4) 2.393(4), 2.399(4)	2.146, 2.152 2.156, 2.157	83.4(1) 83.5(1)	84.5(2) 85.2(2)	0.49, 1.34	128.11	[115] SUKDAD
DPPE	3.025(1)	2.419(1), 2.426(1) <i>C2 Symmetrie</i>	2.164(1), 2.172(1)	84.03(2)	84.44(2)	0.91(4)	114.39(3)	[37]
Me- DUPHOS	3.166(1)	2.414(1), 2.458(1) 2.433(1), 2.436(1)	2.155(2), 2.166(2) 2.156(1), 2.163(2)	83.90(2) 83.99(2)	85.59(2) 85.63(2)	2.45(2), 7.01(2)	121.96(2)	[35]
DPPP	3.171(1)	2.399(1), 2.410(1) 2.415(1), 2.415(1)	2.178(1), 2.180(1) 2.186(1), 2.192(2)	82.57(2) 82.13(2)	93.80(2) 89.54(2)	8.47(1), 8.28(2)	121.87(1)	[77]
BINAP	3.287(1)	2.421(2), 2.428(2) 2.435(2), 2.390(2)	2.214(2), 2.206(2) 2.200(2), 2.205(2)	80.46(5) 80.92(5)	90.20(6) 90.79(6)	1.80, 3.26	126.18	[50] CAMCEZ
BINAP	3.291(2)	2.418(4), 2.425(3) 2.403(3), 2.4276(4)	2.201(4), 2.209(4) 2.193(3), 2.201(4)	80.20(11) 80.44(10)	90.89(12) 91.03(12)	1.6(3), 3.2(3)	125.86(10)	[28]
SEGPPOS	3.494(1)	2.403(2) 2.422(2)	2.192(3) 2.195(2)	82.78(7)	92.42(7)	13.59(7)	149.73(5)	[37]
DM- SEGPPOS	3.549(1)	2.421(2), 2.423(2) 2.422(2), 2.434(2)	2.184(2), 2.189(2) 2.176(1), 2.188(2)	83.30(6) 83.05(6)	92.60(7) 93.22(7)	27.33(7), 32.17(7)	156.08(9)	diese Arbeit

Tabelle A 5. Fortführung.

Ligand	Rh-Rh	Rh-Cl	Rh-P	Cl-Rh-Cl	P-Rh-P	P-Rh-P/ Cl-Rh-Cl ^[a]	Cl-Rh1-Cl/ Cl-Rh2-Cl	Referenz CSD
BICP	3.261(1)	2.397(1), 2.433(1) 2.386(1), 2.425(1)	2.187(1), 2.210(1) 2.201(1), 2.205(1)	80.80(3) 81.20(3)	94.27(3), 93.40(3)	12.40(4), 7.10(4)	125.64(2)	[37]
BIPHEMP	3.353	2.400, 2.412 2.399, 2.413	2.193, 2.199 2.195, 2.207	81.03 81.03	91.06 92.16	3.94, 4.01	132.82	[116] DOYHAB
MeO-F ₁₂ - BIPHEP	3.511	2.414, 2.426 <i>C2 Symmetrie</i>	2.195(3), 2.200(3)	80.22(10)	91.22(11)	8.31	143.08	[70] BOWBIZ
XANTPHOS	3.584(1)	2.413(1) 2.392(1) <i>σ_v Symmetrie</i>	2.243(1) 2.213(1)	78.93(2) 79.76(2)	102.64(3) 99.18(3)	13.12(4) 17.97(6)	151.47(4)	[85]
D ⁱ PPF	3.718(2)	2.416(1), 2.431(1) <i>Inversions- zentrum</i>	2.216(1), 2.220(1)	79.81(4)	100.29(4)	10.62(6)	180.00(7)	[37]
PPF-P ^t Bu ₂	3.536(1)	2.439(1), 2.467(1) <i>C2 Symmetrie</i>	2.176(1), 2.241(1)	79.09(3)	95.07(3)	27.98(2)	138.32(2)	[37]

^[a] Winkel zwischen den Ebenen P-Rh-P und Cl-Rh-Cl.

^[b] DⁱBPM = Bis(di-ⁱbutylphosphino)methan; DⁱPPE = 1,2-bis(di-ⁱpropylphosphino)ethan; DFEPE = 1,2-Bis(diperfluoroethylphosphino)ethan; BIPHEMP = 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-6,6'-dimethyl-1,1'-biphenyl; MeO-F₁₂-BIPHEP = 2,2'-Bis[di(3,4,5-trifluorophenyl)phosphino]-6,6'-dimethoxy-1,1'-biphenyl.

Tabelle A 6. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der Neutralkomplexe mit der allgemeinen Form [(COD)Rh(μ₂-Cl)Rh(Bisphosphan)].

Ligand	Rh-Rh	Rh-Cl	Rh-P Rh-P or Rh-C	Cl-Rh-Cl	P-Rh-P C _M -Rh-C _M	P-Rh-P/ Cl-Rh-Cl ^[a] C _M -Rh-C _M / Cl-Rh-Cl ^[b]	Cl-Rh1-Cl/ Cl-Rh2-Cl	Referenz
BINAP COD	3.581(1)	2.425(1), 2.441(1) 2.372(1), 2.373(1)	2.188(1), 2.205(1) 2.090(3) – 2.111(3)	81.75(2) 84.30(2)	91.02(2) 88.17(2)	7.03(4) 1.56(3)	168.40(4)	[37]
DPPE COD	3.005(1)	2.414(2), 2.466(2) 2.401(2), 2.406(2)	2.178(2), 2.182(2) 2.088(6) – 2.118(5)	83.05(5) 84.60(5)	84.85(6) 88.17(2)	9.03(9) 5.66(7)	112.99(5)	[37]

^[a] Winkel zwischen den Ebenen P-Rh-P und Cl-Rh-Cl.

^[b] Winkel zwischen den Ebenen P-Rh-P und C_M-Rh-C_M.

Tabelle A 7. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der Komplexe mit der allgemeinen Form [Rh(Phosphan)₂][Rh(Olefin)₂Cl₂].

Ligand	Rh-P	Rh-Cl Rh-C	P-Rh-P	Cl-Rh-Cl C _M -Rh-C _M	P-Rh-P/P-Rh-P ^[a] Cl-Rh-Cl/C _M -Rh-C _M ^[b]	Referenz CSD
DPPE	2.297, 2.297	2.386, 2.386	82.76	91.78	0.0	[30]
COD	2.297, 2.297	2.100 – 2.128	82.76	87.50	4.5	FAVZUZ
DMPE	2.276, 2.282	2.373, 2.381	84.15	91.70	0.0, 0.0	[117]
COD	2.281, 2.282	2.086 – 2.105	84.23	88.39	6.2	WOGPEO
DIPAMP	2.294(1), 2.300(1)	2.375(1), 2.381(1)	82.48(2)	89.10(3)	23.47(2)	diese Arbeit
COD	2.286(1), 2.301(1)	2.102(3) – 2.119(3)	82.71(2)	88.24(3)	3.65(4)	
DIPAMP	2.285(1), 2.301(1)	2.357(1), 2.369(1)	82.42(3)	89.60(3)	28.78(2)	[37]
2 · C ₂ H ₄	2.293(1), 2.295(1)	2.100(4) – 2.114(4)	82.99(3)	94.94(2)	3.53(5)	
	Rh-P Rh-N	Rh-Cl Rh-C	P-Rh-N	Cl-Rh-Cl C_M-Rh-C_M	P-Rh-N/P-Rh-N^[c] Cl-Rh-Cl/C_M-Rh-C_M^[b]	
DPPMP	2.209(1), 2.222(1)	2.366(1), 2.384(1)	81.51(8)	90.98(3)	20.2(1)	[4b]
COD	2.115(3), 2.134(3)	2.098(4) – 2.108(4)	81.80(8)	104.47(4)	5.17(3)	

^[a] Winkel zwischen den Ebenen P-Rh-P im Kation.^[b] Winkel zwischen den Ebenen P-Rh-P und C_M-Rh-C_M im Anion.^[c] Winkel zwischen den Ebenen P-Rh-N im Kation.Tabelle A 8. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] des Komplexes der allgemeinen Form [Rh(Bisphosphan)₂]Cl.

Ligand	Rh-P	P-Rh-P	P-Rh-P/P-Rh-P ^[a]	Rh - P, P, P, P ^[b] (mittlere Abweichung P, P, P, P) ^[c]	Referenz CSD
DPPE	2.286(1) 2.293(1) <i>i</i> Symmetrie	82,58(2)	0	0(0)	diese Arbeit

^[a] Winkel zwischen den Ebenen P-Rh-P und P-RhP.^[b] Abstand des Rhodiumatoms zur Ebene P, P, P, P.^[c] Quadratisches Mittel der Atome zur Ebene.

Tabelle A 9. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der Neutralkomplexe der allgemeinen Form [Rh(Bisphosphan)(Diolefin)Cl].

Ligand	Rh-P	Rh-P Rh-C	P-Rh-P C _M -Rh-C _M	P-Rh-P/ C _M -Rh-C _M ^[a]	Rh - P, P, C _M , C _M ^[b] (mittlere Abweichung P, P, C _M , C _M) ^[c]	Referenz CSD
DPPP COD	2.601(2)	2.311(2), 2.330(2) 2.173(4) – 2.208(5)	87.14(4) 84.99(4)	20.73(5)	0.283 (0.047)	[77] FAVZUZ
DPPP NBD	2.563(1)	2.263(1), 2.350(1) 2.121(1) – 2.270(1)	88.89(2) 68.65(4)	32.69(2)	0.371 (0.230)	[77] WOGPEO
DPPB NBD	2.603(1) σ _v	2.320(1) 2.160(2), 2.183(2)	96.94(3) 69.74(5)	19.36(5)	0.271 (0)	[77]
XANTPHOS COD	2.397(1)	2.395(1), 2.591(1) 2.131(3) – 2.177(3)	103.78(2) 85.01	83.08	-	[5a]
XANTPHOS NBD	2.465(1)	2.327(1), 2.510(1) 2.114(3) – 2.194(3)	100.35(2)	72.06(2)	-	[85]

^[a] Diederwinkel zwischen den Ebenen P-Rh-P und C_M-Rh-C_M.

^[b] Abstand des Rhodiumatoms zur Ebene P, P, C_M, C_M.

^[c] Quadratisches Mittel der Atome zur Ebene.

Tabelle A 10 Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der kationischen Komplexe der allgemeinen Form $[\text{Rh}(\text{Phosphan})(\text{Diolefin})]\text{BF}_4$.

Ligand	Rh-P	Rh-C	P-Rh-P $\text{C}_M\text{-Rh-C}_M$	P-Rh-P/ $\text{C}_M\text{-Rh-C}_M^{[a]}$	Rh - P, P, C_M , $\text{C}_M^{[b]}$ (mittlere Abweichung P, P, C_M , C_M) ^[c]	Referenz
SEGPPOS COD	2.308(2), 2.312(2) 2.317(2), 2.319(2)	2.219(4) – 2,308(4) 2.223(4) – 2.267(4)	90.41(4), 90.68(4) 82.83(4), 83.26(4)	15.65(4), 4.48(3)	0.001, 0.024 (0.201, 0.055)	[37]
BICP COD	2.320(1), 2.341(1)	2.203(3) – 2,274(3)	91.85(7) 84.19(7)	14.24(3)	0.069 (0.178)	[63]
DPEPHOS NBD	2.333(1), 2.339(1) 2.332(1), 2.336(1)	2.178(4) – 2,199(4) 2.163(4) – 2,222(4)	99.77(3), 96.47(3) 69.29(3), 69.34(3)	13.54(4), 11.07(3)	0.084, 0.144 (0.148, 0.052)	diese Arbeit
	Rh-P Rh-N	Rh-C	P-Rh-N	P-Rh-N/ $\text{C}_M\text{-Rh-C}_M^{[d]}$	Rh - P, N, C_M , $\text{C}_M^{[e]}$ (mittlere Abweichung P, N, C_M , C_M) ^[c]	Referenz
DPPMP COD	2.248(1) 2.133(2)	2.132(2) – 2,254(2)	80.81(5)	2.80(5)	0.009 (0.033)	[4b]
DPPMP NBD	2.278(1) 2.099(2)	2.130(3) – 2.180(3)	81.43(5)	6.66(6)	0.014 (0.075)	[4b]

^[a] Diederwinkel zwischen den Ebenen P-Rh-P und $\text{C}_M\text{-Rh-C}_M$.

^[b] Abstand des Rhodiumatoms zur Ebene P, P, C_M , C_M .

^[c] Quadratisches Mittel der Atome zur Ebene.

^[d] Diederwinkel zwischen den Ebenen P-Rh-N und $\text{C}_M\text{-Rh-C}_M$.

^[e] Abstand des Rhodiumatoms zur Ebene P, N, C_M , C_M .

Tabelle A 11. Kristallographische Daten zu den Komplexen $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$, $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ und $[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$.

Verbindung	$[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2] \cdot 4 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$	$[\text{Rh}(\text{DPPP})(\mu_2\text{-Cl})_2] \cdot 0.5 \text{ THF}$	$[\text{Rh}(\text{DPPP})(\text{COD})\text{Cl}]$
Summenformel	$\text{C}_{64}\text{H}_{68}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{Rh}_2 \cdot 4 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{P}_4\text{Rh}_2 \cdot 0.5 \text{ C}_2\text{H}_8\text{O}$	$\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{ClP}_2\text{Rh}$
Molmasse $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$	1641.49	1137.61	658.95
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a [Å]	14.6842(3)	10.8870(2)	11.2309(5)
b [Å]	16.3514(4)	13.5297(3)	21.5601(6)
c [Å]	15.1179(4)	18.2168(4)	13.5967(6)
α [°]	90	80.930(1)	90
β [°]	101.561(1)	85.801(1)	92.067(3)
γ [°]	90	81.834(1)	90
V [Å ³]	3556.3(2)	2619.33(9)	3290.2(2)
ρ_c $[\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}]$	1.533	1.442	1.330
Z	2	2	4
μ $[\text{mm}^{-1}]$	0.976	0.891	0.719
$F(000)$	1672	1160	1360
Kristallgröße [mm]	0.50 x 0.43 x 0.30	0.44 x 0.24 x 0.09	0.40 x 0.22 x 0.05
T [K]	150	150	150
Scan-Bereich (2θ) [°]	2.84 – 57.40	2.54 – 61.02	5.00 – 53.58
hkl-Bereich	–19/19, –22/22, –20/20	–15/15, –19/19, –26/26	–13/14, –27/25, –17/17
gemessene Reflexe	81174	67128	29154
unabhängige Reflexe	18384	15943	6937
beobachtete Reflexe	17595	13756	3955
verfeinerte Parameter	825	604	352
R_1 (int)	0.0288	0.0243	0.1034
R_1 ($2\sigma(I)$)	0.0227	0.0251	0.0441
R_1 (alle Daten)	0.0251	0.0330	0.0978
wR_2 (alle Daten)	0.0512	0.0759	0.0804
Güte der Anpassung S	1.005	1.052	0.834
Flack Parameter	–0.011(9)	–	–
Restelektronendichte max/min ($\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.416/–0.355	1.145/–0.439	0.946/–0.523
CCDC	–	887635	887642

Tabelle A 12. Kristallographische Daten zu den Komplexen [Rh(DPPP)(NBD)Cl], [Rh(DPPB)(NBD)Cl] und [(COD)Rh(μ_2 -Cl) $_2$ Rh(BINAP)].

Verbindung	[Rh(DPPP)(NBD)Cl]	[Rh(DPPB)(NBD)Cl] · 0.6 CH ₂ Cl ₂	[(COD)Rh(μ_2 -Cl) $_2$ Rh(BINAP)]
Summenformel	C ₃₄ H ₃₄ ClP ₂ Rh	C ₃₅ H ₃₆ ClP ₂ Rh · 0.6 CH ₂ Cl ₂	C ₅₂ H ₄₄ Cl ₂ P ₂ Rh ₂
Molmasse [g · mol ⁻¹]	642.91	707.89	1007.53
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>Pnma</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>
<i>a</i> [Å]	9.8112(2)	9.9689(2)	11.838(2)
<i>b</i> [Å]	18.8286(4)	14.2485(2)	11.846(2)
<i>c</i> [Å]	16.0546(4)	23.0277(4)	29.940(6)
α [°]	90	90	90
β [°]	105.820(1)	90	90
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	2853.45(11)	3270.9(1)	4198(2)
ρ_c [Mg · m ⁻³]	1.497	1.438	1.594
<i>Z</i>	4	4	4
μ [mm ⁻¹]	0.827	0.824	1.027
<i>F</i> (000)	1320	1453	2040
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.12 x 0.09	0.45 x 0.42 x 0.40	0.50 x 0.37 x 0.30
<i>T</i> [K]	150	150	150
Scan-Bereich (2 θ) [°]	3.42 – 52.74	4.46 – 52.50	3.70 – 53.50
hkl-Bereich	–12/12, –21/23, –20/20	–12/12, –17/17, –28/28	–14/14, –14/14, –37/37
gemessene Reflexe	37959	46120	63333
unabhängige Reflexe	5834	3433	8885
beobachtete Reflexe	4735	3077	8342
verfeinerte Parameter	343	205	523
<i>R</i> ₁ (int)	0.0498	0.0267	0.0407
<i>R</i> ₁ (2 σ (<i>I</i>))	0.0275	0.0269	0.0215
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0422	0.0309	0.0238
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.0630	0.0777	0.0539
Güte der Anpassung <i>S</i>	1.024	1.038	0.978
Flack Parameter	-	-	-0.03(2)
Restelektronendichte max/min (e · Å ⁻³)	0.463/–0.442	0.857/–0.374	0.431/–0.585
CCDC	961648	887639	887638

Tabelle A 13. Kristallographische Daten zu den Komplexen [Rh(SEGPHOS)(μ_2 -Cl)]₂, [Rh(COD)(SEGPHOS)]BF₄ und [Rh(DM-SEGPHOS)(μ_2 -Cl)]₂.

Verbindung	[Rh(SEGPHOS)(μ_2 -Cl)] ₂ · CH ₂ Cl ₂	[Rh(SEGPHOS)(COD)]BF ₄ · 1.5 CH ₂ Cl ₂	[Rh(DM-SEGPHOS)(μ_2 -Cl)] ₂ · 0.5 THF · 0.5 <i>n</i> -Hexan
Summenformel	C ₇₇ H ₅₈ Cl ₄ P ₄ Rh ₂ · CH ₂ Cl ₂	C ₄₆ H ₄₀ BF ₄ O ₄ P ₂ Rh · 1.5 CH ₂ Cl ₂	C ₉₀ H ₈₈ O ₈ Cl ₂ P ₄ Rh ₂ · 0.5 C ₄ H ₈ O · 0.5 C ₆ H ₁₄
Molmasse [g · mol ⁻¹]	1582.73	1035.83	1801.36
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	C2	P2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	32.2538(9)	10.800(2)	12.630(3)
<i>b</i> [Å]	9.7547(3)	19.668(4)	12.753(3)
<i>c</i> [Å]	11.3569(3)	21.131(4)	57.97(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	109.009(2)	97.89(3)	90
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	3378.3(2)	4446(2)	9337(3)
ρ_c [Mg · m ⁻³]	1.556	1.547	1.281
<i>Z</i>	4	4	4
μ [mm ⁻¹]	6.777	0.698	0.532
<i>F</i> (000)	1604	2108	3732
Kristallgröße [mm]	0.26 x 0.08 x 0.08	0.45 x 0.28 x 0.05	0.35 x 0.30 x 0.25
<i>T</i> [K]	150	150	150
Scan-Bereich (2 θ) [°]	5.80 – 97.90	3.81 – 53.54	2.82 – 49.26
hkl-Bereich	–31/31, –9/7, –9/10	–13/13, –24/24, –23/26	–14/14, –12/14, –67/67
gemessene Reflexe	5439	68436	15520
unabhängige Reflexe	2253	18856	15520
beobachtete Reflexe	2200	14709	14124
verfeinerte Parameter	428	1122	1007
<i>R</i> ₁ (int)	0.0340	0.0513	0.0000
<i>R</i> ₁ (2 σ (<i>I</i>))	0.0334	0.0332	0.0548
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0344	0.0474	0.0584
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.0883	0.0573	0.1609
Güte der Anpassung <i>S</i>	1.080	0.823	0.965
Flack Parameter	0.05(2)	–0.020(9)	0.00(3)
Restelektronendichte max/min (e · Å ⁻³)	0.605/–0.680	0.730/–0.443	0.955/–0.673
CCDC	897386	887641	887640

Tabelle A 14. Kristallographische Daten zu den Komplexen [Rh(D'PPF)(μ_2 -Cl)]₂, [Rh(XANTPHOS)(μ_2 -Cl)]₂ und [Rh(Xantphos)(nbd)Cl].

Verbindung	[Rh(D'PPF)(μ_2 -Cl)] ₂	[Rh(XANTPHOS)(μ_2 -Cl)] ₂	[Rh(XANTPHOS)(NBD)Cl] · THF
Summenformel	C ₄₄ H ₇₂ Cl ₂ Fe ₂ P ₄ Rh ₂	C ₇₈ H ₆₄ Cl ₂ O ₂ P ₄ Rh ₂	C ₄₆ H ₄₀ ClOP ₂ Rh · C ₄ H ₈ O
Molmasse [g · mol ⁻¹]	1113.32	1433.89	880.18
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	<i>P</i> 1̄
<i>a</i> [Å]	14.138(3)	29.913(2)	10.137(2)
<i>b</i> [Å]	11.628(2)	18.7802(9)	10.152(2)
<i>c</i> [Å]	14.235(3)	19.246(1)	21.075(3)
α [°]	90	90	93.865(5)
β [°]	101.99(3)	114.861(1)	102.017(5)
γ [°]	90	90	108.917(5)
<i>V</i> [Å ³]	2289.2(8)	9810.1(9)	1985.2(4)
ρ_c [Mg · m ⁻³]	1.615	0.971	1.472
<i>Z</i>	2	4	2
μ [mm ⁻¹]	1.617	0.488	5.182
<i>F</i> (000)	1144	2928	910
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.25 x 0.20	0.47 x 0.26 x 0.24	0.28 x 0.11 x 0.06
<i>T</i> [K]	150	150	150
Scan-Bereich (2 Θ) [°]	2.94 – 50.00	2.64 – 52.00	4.34 – 127.38
hkl-Bereich	–16/16, –13/13, –16/16	–36/36, –23/23, –23/22	–11/11, –11/11, –24/24
gemessene Reflexe	23148	81146	28612
unabhängige Reflexe	4028	9960	6482
beobachtete Reflexe	3736	8138	6327
verfeinerte Parameter	244	412	508
<i>R</i> ₁ (int)	0.1167	0.0547	0.0315
<i>R</i> ₁ (2 σ (<i>I</i>))	0.0395	0.0307	0.0285
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0412	0.0417	0.0291
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1010	0.0735	0.0704
Güte der Anpassung <i>S</i>	1.044	1.017	1.098
Flack Parameter	–	–	–
Restelektronendichte max/min (e · Å ⁻³)	1.142/–1.102	1.061/–0.618	0.404/–0.518
CCDC	887637	996813	996814

Tabelle A 15. Kristallographische Daten zu den Komplexen $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$, $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2]\text{Cl}$ und $[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2\text{Cl}_2][\text{H}(\text{Benzoat})_2]$.

Verbindung	$[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	$[\text{Rh}(\text{DPPE})_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{ }^i\text{PrOH}$	$[\text{Rh}(\text{DPPMP})_2\text{Cl}_2][\text{H}(\text{Benzoat})_2]$
Summenformel	$\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Rh}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	$\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{ClP}_4\text{Rh} \cdot 2 \text{ C}_3\text{H}_8\text{O}$	$\text{C}_{50}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Rh}$
Molmasse $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$	1038.42	1055.33	971.61
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$C2/c$	$P2_1/n$
a [Å]	9.9958(4)	11.927(2)	13.1720(3)
b [Å]	11.8465(5)	23.329(5)	19.2018(4)
c [Å]	18.6006(9)	18.763(4)	17.2098(4)
α [°]	96.554(2)	90	90
β [°]	100.135(2)	95.27(3)	96.436(1)
γ [°]	96.327(2)	90	90
V [Å ³]	2134.85(16)	5198(2)	4325.4(2)
ρ_c $[\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}]$	1.615	1.348	1.492
Z	2	4	4
μ $[\text{mm}^{-1}]$	1.135	0.545	0.642
$F(000)$	1052	2200	1992
Kristallgröße [mm]	0.23 x 0.13 x 0.10	0.50 x 0.30 x 0.20	0.33 x 0.27 x 0.24
T [K]	150	150	150
Scan-Bereich (2θ) [°]	3.50 – 51.30	3.50 – 52.50	3.18 – 52.00
hkl-Bereich	–12/12, –14/14, –22/22	–14/14, –28/28, –23/23	–16/16, –23/23, –21/21
gemessene Reflexe	31152	22271	67152
unabhängige Reflexe	7999	5252	8492
beobachtete Reflexe	6096	4298	7283
verfeinerte Parameter	505	300	554
R_1 (int)	0.0512	0.0289	0.0341
R_1 ($2\sigma(I)$)	0.0345	0.0300	0.0288
R_1 (alle Daten)	0.0578	0.0394	0.0377
wR_2 (alle Daten)	0.0761	0.0768	0.0754
Güte der Anpassung S	1.002	0.951	1.074
Flack Parameter	-	-	-
Restelektronendichte max/min ($\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$)	1.030/–0.524	1.050/–0.534	0.696/–0.427
CCDC	914756	-	914752

Tabelle A 16. Kristallographische Daten zu den Komplexen [Rh(DPPMP)(COD)]BF₄, [Rh(DPPMP)(NBD)]BF₄ und [Rh(DPPMP)₂H(BF₄)]BF₄.

Verbindung	[Rh(DPPMP)(COD)]BF ₄	[Rh(DPPMP)(NBD)]BF ₄ · CH ₂ Cl ₂	[Rh(DPPMP) ₂ H(BF ₄)]BF ₄
Summenformel	C ₂₆ H ₂₈ BF ₄ NPRh	C ₂₅ H ₂₄ BF ₄ NPRh · CH ₂ Cl ₂	C ₃₆ H ₃₃ B ₂ F ₈ N ₂ P ₂ Rh
Molmasse [g · mol ⁻¹]	575.18	608.62	832.11
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> [Å]	16.4506(3)	11.6191(1)	9.0285(2)
<i>b</i> [Å]	15.1037(3)	10.8508(1)	22.1872(5)
<i>c</i> [Å]	19.1085(4)	19.3404(2)	17.7508(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	91.400(1)	96.596(1)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	4747.8(2)	2437.64(4)	2853.45(11)
ρ_c [Mg · m ⁻³]	1.609	1.658	1.565
<i>Z</i>	8	4	4
μ [mm ⁻¹]	0.834	0.923	0.647
<i>F</i> (000)	2336	1228	1684
Kristallgröße [mm]	0.19 x 0.18 x 0.16	0.40 x 0.29 x 0.17	0.40 x 0.15 x 0.10
<i>T</i> [K]	150	150	150
Scan-Bereich (2 θ) [°]	4.24 – 54.20	3.50 – 53.00	2.96 – 55.00
hkl-Bereich	–18/21, –16/19, –24/24	–14/14, –12/13, –24/24	–11/11, –28/28, –22/23
gemessene Reflexe	53146	22539	70949
unabhängige Reflexe	5242	5057	8108
beobachtete Reflexe	4185	4510	6457
verfeinerte Parameter	335	328	464
<i>R</i> ₁ (int)	0.0425	0.0237	0.0611
<i>R</i> ₁ (2 σ (<i>I</i>))	0.0236	0.0268	0.0266
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0382	0.0321	0.0404
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.0590	0.0715	0.0615
Güte der Anpassung <i>S</i>	1.049	1.026	1.010
Flack Parameter	–	–	–
Restelektronendichte max/min (e · Å ⁻³)	0.416/–0.370	0.751/–0.700	0.483/–0.383
CCDC	914754	914753	914750

Tabelle A 17. Kristallographische Daten zu den Komplexen [Rh(DPPMP)₂][H(Benzoat)₂], [Rh(COD)(μ₂-Benzoat)]₂ und [Rh(DPEPhos)(σ-Allyl)(Benzoat)Cl].

Verbindung	[Rh(DPPMP) ₂] [H(Benzoat) ₂]	[Rh(COD)(μ ₂ -Benzoat)] ₂	[Rh(DPEPHOS) (σ-Allyl)(Benzoat)Cl]
Summenformel	C ₅₀ H ₄₃ N ₂ O ₄ P ₂ Rh	C ₁₅ H ₁₇ O ₂ Rh	C ₅₁ H ₄₈ ClO ₃ P ₂ Rh
Molmasse [g · mol ⁻¹]	900.71	332.20	909.19
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbcn</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	17.6242(3)	17.9455(4)	11.0932(5)
<i>b</i> [Å]	18.3121(3)	8.1008(2)	11.1066(5)
<i>c</i> [Å]	18.7849(3)	17.7915(4)	23.295(2)
α [°]	87.523(1)	90	84.295(2)
β [°]	68.317(1)	90	89.308(2)
γ [°]	73.565(1)	90	78.559(2)
<i>V</i> [Å ³]	5390.6(2)	2586.4(1)	2799.1(2)
ρ_c [Mg · m ⁻³]	1.110	1.706	1.079
<i>Z</i>	4	8	2
μ [mm ⁻¹]	3.424	1.311	0.443
<i>F</i> (000)	1856	1344	940
Kristallgröße [mm]	0.31 x 0.25 x 0.13	0.33 x 0.28 x 0.18	0.22 x 0.18 x 0.15
<i>T</i> [K]	150	150	150
Scan-Bereich (2 θ) [°]	5.04 – 122.42	4.54 – 52.00	3.52 – 50.16
hkl-Bereich	–19/19, –20/18, –21/20	–22/21, –9/9, –21/21	–12/13, –13/13, –27/27
gemessene Reflexe	54781	24982	79814
unabhängige Reflexe	16268	2526	9921
beobachtete Reflexe	14497	2342	7945
verfeinerte Parameter	1108	163	517
<i>R</i> ₁ (int)	0.0341	0.0252	0.0656
<i>R</i> ₁ (2 σ (<i>I</i>))	0.0299	0.0374	0.0416
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0332	0.0401	0.0576
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0775	0.1365	0.0964
Güte der Anpassung <i>S</i>	1.089	1.248	1.053
Flack Parameter	–	–	–
Restelektronendichte max/min (e · Å ⁻³)	0.602/–0.707	0.884/–0.749	0.775/–0.549
CCDC	914757	914754	955386

Tabelle A 18. Kristallographische Daten zu den Komplexen [Rh(DPEPhos)(NBD)]BF₄ und [Rh(BICP)(COD)]BF₄.

Verbindung	[Rh(DPEPHOS)(NBD)]BF ₄	[Rh(BICP)(COD)]BF ₄ · CH ₂ Cl ₂
Summenformel	C ₄₃ H ₃₆ BF ₄ OP ₂ Rh	C ₄₂ H ₄₈ BF ₄ P ₂ Rh · CH ₂ Cl ₂
Molmasse [g · mol ⁻¹]	820.38	889.39
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	21.8106(3)	10.2285(2)
<i>b</i> [Å]	18.0754(2)	13.9823(3)
<i>c</i> [Å]	18.1455(2)	14.5131(4)
<i>α</i> [°]	90	90
<i>β</i> [°]	100.742(1)	108.265(2)
<i>γ</i> [°]	90	90
<i>V</i> [Å ³]	7028.2(2)	1971.06(8)
<i>ρ</i> _c [Mg · m ⁻³]	1.551	1.499
<i>Z</i>	8	4
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	0.634	0.701
<i>F</i> (000)	3344	916
Kristallgröße [mm]	0.50 x 0.44 x 0.32	0.38 x 0.34 x 0.16
<i>T</i> [K]	150	150
Scan-Bereich (2 θ) [°]	3.20 – 51.00	4.15 – 56.56
hkl-Bereich	–26/24, –21/21, –21/20	–13/13, –18/18, –19/19
gemessene Reflexe	68846	64265
unabhängige Reflexe	13061	9780
beobachtete Reflexe	11011	9496
verfeinerte Parameter	937	343
<i>R</i> ₁ (int)	0.0314	0.0337
<i>R</i> ₁ (2 σ (<i>I</i>))	0.0368	0.0201
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0473	0.0215
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1052	0.0481
Güte der Anpassung <i>S</i>	1.079	1.042
Flack Parameter	-	–0.015(5)
Restelektronendichte max/min (e · Å ⁻³)	1.337/–1.278	0.459/–0.458
CCDC	1020873	1020874

Tabelle A 19. Kristallographische Daten zu den Liganden DPPMP · HCl und DPPMP.

Verbindung	DPPMP · HCl	DPPMP
Summenformel	C ₁₈ H ₁₇ ClNP	C ₁₈ H ₁₆ NP
Molmasse [g · mol ⁻¹]	313.75	277.29
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ /n
<i>a</i> [Å]	9.3989(2)	15.6977(4)
<i>b</i> [Å]	9.5229(2)	5.7849(1)
<i>c</i> [Å]	17.5428(3)	16.0945(4)
α [°]	90	90
β [°]	90	96.907(1)
γ [°]	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1570.16(5)	1450.93(6)
ρ_c [Mg · m ⁻³]	1.327	1.269
<i>Z</i>	4	4
μ [mm ⁻¹]	0.338	0.178
<i>F</i> (000)	656	584
Kristallgröße [mm]	0.50 x 0.40 x 0.35	0.28 x 0.26 x 0.12
<i>T</i> [K]	150	150
Scan-Bereich (2 θ) [°]	4.62 – 60.06	3.42 – 52.00
hkl-Bereich	–10/13, –12/13, –24/20	–19/19, –7/7, –19/19
gemessene Reflexe	12874	13506
unabhängige Reflexe	4570	2838
beobachtete Reflexe	4462	2407
verfeinerte Parameter	194	181
<i>R</i> ₁ (int)	0.0169	0.0279
<i>R</i> ₁ (2 σ (<i>I</i>))	0.0212	0.0330
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0222	0.0425
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.595	0.0909
Güte der Anpassung <i>S</i>	1.053	1.563
Flack Parameter	0.00(3)	–
Restelektronendichte max/min [e · Å ⁻³]	0.247/–0.172	0.279/–0.264
CCDC	–	–

7 Literaturverzeichnis

- [1] a) Q. Zhao, S. Li, K. Huang, R. Wang, X. Zhang, *Organic Letters*, **2013**, *15*, 4014–4017. b) C. S. Shultz, S. W. Krska, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1320–1326. c) Y. Hsiao, N. R. Rivera, T. Rosner, S. W. Krska, E. Njolito, F. Wang, Y. K. Sun, J. D. Armstrong III, E. J. J. Grabowski, R. D. Tillyer, F. Spindler, C. Malan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9918–9919. d) H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6429–6433. e) T. Dang, H. B. Kagan, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1971**, 481.
- [2] a) J.-F. Carpentier, A. Mortreux, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 1083–1099. b) A. Roucoux, L. Thieffry, J.-F. Carpentier, M. Devocelle, C. Meliet, F. Agbossou, A. Mortreux, *Organometallics* **1996**, *15*, 2440–2449.
- [3] a) G. C. Tsui, M. Lautens, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5496–5500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5400–5404. b) A. Preetz, C. Kohrt, H.-J. Drexler, A. Torrens, H. Buschmann, M. G. Lopez, D. Heller, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2073–2080. c) K. Fagnou, in *Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions* (Ed.: P. A. Evans), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, Kapitel 9, 173–190. d) M. Lautens, K. Fagnou, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 5455–5460.
- [4] a) C. Li, B. Breit, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 862–865. b) S. Wei, J. Pedroni, A. Meißner, A. Lumbroso, H.-J. Drexler, D. Heller, B. Breit, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12067–12076. c) P. Koschker, A. Lumbroso, B. Breit, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20746–20749. d) A. Lumbroso, P. Koschker, N. R. Vautravers, B. Breit, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2386–2389. e) A. Lumbroso, N. R. Vautravers, B. Breit, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5498–5501.
- [5] a) T. Morimoto, M. Fujioka, K. Fuji, K. Tsutsumi, K. Kakiuchi, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 625–634. b) K. Fuji, T. Morimoto, K. Tsutsumi, K. Kakiuchi, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9163–9166.
- [6] a) G. Makado, T. Morimoto, Y. Sugimoto, K. Tsutsumi, N. Kagawa, K. Kakiuchi, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 299–304. b) K. Fuji, T. Morimoto, K. Tsutsumi, K. Kakiuchi, *Chem. Commun.* **2005**, 3295–3297.
- [7] D. M. Ohlmann, L. J. Gooßen, M. Dierker, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9508–9519.
- [8] F. Inagaki, K. Sugikubo, Y. Oura, C. Mukai, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9062–9065.
- [9] T. Toyoshima, T. Miura, M. Murakami, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10620–10623; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10436–10439.
- [10] Y. Hua, H. H. Nguyen, W. R. Scaggs, J. Jeon, *Organic Letters* **2013**, *15*, 3412–3415.
- [11] T. Fukuyama, S. Maetani, K. Miyagawa, I. Ryu, *Organic Letters* **2014**, *16*, 3216–3219.
- [12] a) J. Chatt, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4735–4741. b) J. Chatt, M. Venanzi, *Nature* **1956**, *177*, 852–853.
- [13] J. A. Ibers, R. G. Snyder, *Acta Cryst.* **1962**, *15*, 923–930.

- [14] G. Winkhaus, H. Singer, *Chemische Berichte* **1966**, 99, 3602–3609.
- [15] D. Selent, *Dissertation*, **1982**, Technische Hochschule Leuna-Merseburg.
- [16] K. Motokura, K. Nakayama, A. Miyaji, T. Baba, *ChemCatChem* **2011**, 3, 1419–1421.
- [17] a) J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 1711–1732. b) J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1965**, 131–132.
- [18] a) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2567–2568. b) B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5946–5952.
- [19] a) W. S. Knowles, *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 222–225. b) H. U. Blaser, E. Schmidt, in *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, Kapitel 1, 23–38.
- [20] W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2096–2107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1998–2007.
- [21] a) A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7932–7934; b) A. Miyashita, H. Takaya, T. Souchi, R. Noyori, *Tetrahedron* **1984**, 40, 1245–1253.
- [22] R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2108–2123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2008–2022.
- [23] T. P. Yoon, E. N. Jacobsen, *Science* **2003**, 299, 1691–1693.
- [24] a) H. Shimizu, I. Nagasaki, K. Matsumura, N. Sayo, T. Saito, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1385–1393. b) T. Saito, T. Yokozawa, T. Ishizaki, T. Moroi, N. Sayo, T. Miura, H. Kumobayashi, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 264–267. c) T. Saito, T. Yokozawa, X. Zhang, N. Sayo (Takasago International Corporation) EP 0850945 B1, **1998**.
- [25] a) M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Organometallics* **1990**, 9, 2653–2655. b) M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8518–8519.
- [26] a) A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4062–4066. b) H.-U. Blaser, W. Brieden, B. Pugin, F. Spindler, M. Studer, A. Togni, *Topics in Catalysis* **2002**, 19, 3–16.
- [27] a) *Phosphorus(III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis* (Ed.: P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen), John Wiley & Sons, Ltd., **2012**. b) *Phosphorus Ligands in Asymmetric Catalysis - Synthesis and Application* (Ed.: A. Börner), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, 3 Bände. c) H. Brunner, W. Zettlmeier, *Handbook of Enantioselective Catalysis: With Transition Metal Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1993**, 2 Bände.
- [28] A. Preetz, *Dissertation*, **2008**, Universität Rostock.
- [29] A. Meißner, *Diplomarbeit*, **2010**, Universität Rostock.
- [30] S. I. Lee, S. Y. Park, J. H. Park, Y. K. Chung, J. W. Han, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, 28, 1919–1920.
- [31] D. P. Fairlie, B. Bosnich, *Organometallics* **1988**, 7, 936–945.
- [32] J. R. Shapley, R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 2816–2817.

-
- [33] G. E. Ball, W. R. Cullen, M. D. Fryzuk, B. R. James, S. J. Rettig, *Organometallics* **1991**, *10*, 3767–3769.
- [34] D. Heller, H.-J. Drexler, A. Preetz, A. Torrens, H. Buschmann, (Esteve), “Rhodium-phosphorus complexes and their use in ring opening reactions”, EP 2070904 A1 (Eingereicht am 12.12.2007), WO 2009/074496 A1 (Eingereicht am 03.12.2008).
- [35] a) C. P. Casey, G. T. Whiteker, *Israel J. Chem.* **1990**, *30*, 299–304. b) C. P. Casey, G. T. Whiteker, C. F. Campana, D. R. Powell, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3376–3381. c) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, E. Herdtweck, P. Kiprof, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4271–4275. d) W. A. Herrmann, R. Schmid, C. W. Kohlpaintner, T. Priermeier, *Organometallics* **1995**, *14*, 1961–1968. e) P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 895–904.
- [36] A. Lumbroso, N. Abermil, B. Breit, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 789–793.
- [37] A. Meißner, A. Preetz, H.-J. Drexler, W. Baumann, A. Spannenberg, A. König, D. Heller, *ChemPlusChem* **2014**, DOI: 10.1002/cplu.201402213.
- [38] a) A. J. Kunin, E. J. Nanni, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1852–1856.
- [39] C. Krug, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2004**, *23*, 4594–4607.
- [40] J. M. Brown, P. A. Chaloner, A. G. Kent, B. A. Murrer, P. N. Nicholson, D. Parker, P. J. Sidebottom, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, 263–276.
- [41] H.-J. Drexler, S. Zhang, A. Sun, A. Spannenberg, A. Arrieta, A. Preetz, D. Heller, *Tetrahedron Asymmetry* **2004**, *15*, 2139–2150.
- [42] a) S. Yu, S. Ma, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3128–3167; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3074–3112. b) H. W. Lee, L. N. Lee, A. S. C. Chan, F. Y. Kwong, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 3403–3406. c) T. Saito, K. Sugizaki, T. Otani, T. Suyama, *Organic Letters* **2007**, *9*, 1239–1341. d) C. Mukai, F. Inagaki, T. Yoshida, K. Yoshitani, Y. Hara, S. Kitagaki, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7159–7171. e) K. Fuji, T. Morimoto, K. Tsutsumi, K. Kakiuchi, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2511–2513; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2409–2411.
- [43] D. A. Slack, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *142*, C69–C72.
- [44] a) T. Xu, G. Dong, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7685–7689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7567–7571. b) M. Kreis, A. Palmelund, L. Bunch, R. Madsen, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2148–2154. c) P. J. Walsh, A. E. Lurain, J. Balsells, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3297–3344.
- [45] a) S. M. Jackson, C. E. Hughes, S. Monfette, L. Rosenberg, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *9*, 2966–2972. b) P. Cao, B. Wang, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6490–6491.
- [46] W. Leitner, E. Dinjus, F. Gaßner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 257–266.
- [47] D. Slack, I. Greveling, M. C. Baird, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3125–3132.
- [48] A. Fabrello, C. Dinoi, L. Perrin, P. Kalck, L. Maron, M. Urrutigoity, O. Dechy-Cabaret, *Magn. Reson. Chem.* **2010**, *48*, 848–856.
- [49] T. Hayashi, M. Takahashi, Y. Takaya, M. Ogasawara, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5052–5058.

- [50] K. A. Bunten, D. H. Farrar, A. J. Poë, A. Lough, *Organometallics* **2002**, *21*, 3344–3350.
- [51] In "T. Morimoto, K. Yamasaki, A. Hirano, K. Tsutsumi, N. Kagawa, K. Kakiuchi, Y. Harada, Y. Fukumoto, N. Chatani, T. Nishioka, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1777–1780." wird dieser Komplex fälschlicherweise als $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ bezeichnet.
- [52] In C. Kunze, D. Selent, I. Neda, M. Freytag, P. G. Jones, R. Schmutzler, W. Baumann, A. Börner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 779–787.
- [53] C. Fischer, A. König, A. Meißner, R. Thede, C. Selle, C. Pribbenow, D. Heller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, DOI: 10.1002/ejic.201402787.
- [54] A. König, Dissertation an der Universität Rostock, voraussichtlich **2015**.
- [55] a) A. Preetz, H.-J. Drexler, S. Schulz, D. Heller, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1226–1231. b) A. Preetz, H.-J. Drexler, C. Fischer, Z. Dai, A. Börner, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Thede, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1445–1451.
- [56] a) C. A. Busacca, R. Raju, N. Grinberg, N. Haddad, P. James-Jones, H. Lee, J. C. Lorenz, A. Saha, C. H. Senanayake, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1524–1531. b) T. Shimada, H. Kurushima, Y.-H. Cho, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8854–8858. c) A. Meißner, C. Selle, H.-J. Drexler, D. Heller, *Acta Cryst.* **2012**, *E68*, m259. d) S. Gladiali, S. Medici, T. Kegl, L. Kollar, *Monatshefte f. Chem.* **2000**, *131*, 1351–1361.
- [57] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2397–2407.
- [58] A. Preetz, C. Kohrt, A. Meißner, S. Wei, H.-J. Drexler, H. Buschmann, D. Heller, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 462–468.
- [59] a) J. P. Genêt, T. Ayad, V. Ratovelomanana-Vidal, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2824–2880. b) S. Jeulin, S. Duprat de Paule, V. Ratovelomanana-Vidal, J. P. Genêt, N. Champion, P. Dellis, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 324–329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 320–325.
- [60] C. C. Pai, Y. M. Li, Z. Y. Zhou, A. S. C. Chan, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 2789–2792.
- [61] a) S. Duprat de Paule, S. Jeulin, V. Ratovelomanana-Vidal, J. P. Genet, N. Champion, G. Deschaux, P. Dellis, *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 399–406. b) S. Duprat de Paule, S. Jeulin, V. Ratovelomanana-Vidal, J. P. Genêt, N. Champion, P. Dellis, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1931–1941. c) S. Duprat de Paule, N. Champion, V. Ratovelomanana-Vidal, J. P. Genêt, P. Dellis, Synkem, 0112499; **2001**, FR2830254; EP1436304, WO 03029259, **2003**.
- [62] a) G. Zhu, P. Cao, Q. Jiang, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1799–1800. b) Cao, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4270–4272; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4104–4106.
- [63] A. Meißner, C. Pribbenow, H.-J. Drexler, D. Heller, *Acta Cryst. C* **2014**, *70*, 941–944.
- [64] M. Karenburg, Y. E. M. van der Burgt, C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, *Organometallics* **1995**, *14*, 3081–3089.
- [65] R. J. Pawley, G. L. Moxham, R. Dallanegra, A. B. Chaplin, S. K. Brayshaw, A. S. Weller, M. C. Willis, *Organometallics* **2010**, *29*, 1717–1728.
- [66] a) H.-U. Blaser, B. Pugin, F. Spindler, in *Organometallics as Catalysts in the Fine Chemical Industry* (Ed. H.-U. Blaser, M. Beller), *Topics in Organometallic Chemistry Vol. 42*, Springer, **2012**, 65–102. b) C. S. Shultz, S. W. Krska, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1320–1326.

- [67] N. Feiken, P. Pregosin, G. Trabesinger, *Organometallics* **1998**, *17*, 4510–4518.
- [68] a) A. Kermagoret, P. Braunstein, *Organometallics* **2008**, *27*, 88–99. b) P. Braunstein, B. Heaton, C. Jacob, L. Manzi, X. Morise, *Dalton Trans.* **2003**, 1396–1401.
- [69] a) A. P. Martínez, M. P. García, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, *347*, 86–98; b) P. Imhoff, C. J. J. Elsevier, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, C61–C65; c) M. A. Esteruelas, L. A. Oro, M. C. Apreda, C. Foces-Foces, F. H. Cano, R. M. Claramunt, C. Lopez, J. Elguero, M. Begtrup, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 93–108.
- [70] T. Korenaga, K. Osaki, R. Maenishi, T. Sakai, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2325–2328.
- [71] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Soc. Dalton Trans.* **1989**, S1–S83.
- [72] R. Kempe, A. Spannenberg, D. Heller, *Z. Kristallogr.* **2001**, *216*, 153–156.
- [73] C. Fischer, T. Beweries, A. Preetz, H.-J. Drexler, W. Baumann, S. Peitz, U. Rosenthal, D. Heller, *Catalysis Today*, **2010**, *155*, 282–288.
- [74] a) C. Barthes, C. Lepetit, Y. Canac, C. Duhayon, D. Zargarian, R. Chauvin, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 48–58. b) Y. Canac, N. Debono, L. Vendier, R. Chauvin, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5562–5568. c) B. Gschwend, B. Pugin, A. Bertogg, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12993–13007. d) Á. Zsigmond, S. Undrala, F. Notheisz, Á. Szöllösy, J. Bakos, *Cent. Eur. J. Chem.* **2008**, *6*, 549–554. e) R. J. van Haaren, E. Zuidema, J. Fraanje, K. Goubitz, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, G. P. F. van Strijdonck, *C. R. Chimie* **2002**, *5*, 431–440. f) H.-E. Wang, M.-C. Cheng, G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 171–179. g) I. Ojima, *Pure and Applied Chemistry* **1984**, *56*, 99–110. h) K. Kellner, W. Hanke, A. Tzschach, Z. Nagy-Magos, L. Marko, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, 175–183. i) H. J. Kreuzfeld, C. Döbler, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1981**, *16*, 229–232.
- [75] a) G. Szalontai, J. Bakos, S. Aime, R. Gobetto, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 223–226. b) G. Szalontai, P. Sandor, J. Bakos, *Magn. Res. Chem.* **1991**, *29*, 449–458. c) J. Bakos, I. Toth, B. Heil, G. Szalontai, L. Parkanyi and V. Fülöp, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 263–276. d) P. A. MacNeil, N. K. Roberts, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2273–2280.
- [76] K. Tani, T. Yamagata, Y. Tatsuno, Y. Yamagata, K. Tomita, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, S. Otsuka, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 232–234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 217–219.
- [77] A. Meißner, A. König, H.-J. Drexler, R. Thede, W. Baumann, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14721–14728.
- [78] K. A. Connors, *Chemical Kinetics – The Study of Reaction Rates in Solution*, John Wiley & Sons, **1990**, Kapitel 8, 385–462.
- [79] T. Yamagata, K. Tani, Y. Tatsuno, T. Saito, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1988**, 466–468.
- [80] A. Meißner, H.-J. Drexler, S. Keller, C. Selle, V. Ratovelomanana-Vidal, D. Heller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4836–4842.
- [81] A. Preetz, C. Fischer, C. Kohrt, H.-J. Drexler, W. Baumann, D. Heller, *Organometallics* **2011**, *30*, 5155–5159.

- [82] a) C. Kohrt, W. Baumann, A. Spannenberg, H.-J. Drexler, I. D. Gridnev, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2014**, *19*, 7443–7451. b) C. Fischer, C. Kohrt, H.-J. Drexler, W. Baumann, D. Heller, *J. Soc. Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4162–4166.
- [83] C. J. Cobley, I. C. Lennon, C. Praquin, A. Zanotti-Gerosa, *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 407–411.
- [84] U. Gellrich, A. Meißner, A. Steffani, M. Kähny, H.-J. Drexler, D. Heller, D. A. Plattner, B. Breit, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1079–1104.
- [85] A. Meißner, E. Alberico, H.-J. Drexler, W. Baumann, D. Heller, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 3409–3425.
- [86] a) N. T. Patil, R. D. Kavthe, V. S. Shinde, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 8079–8146. b) L. J. Gooßen, K. Gooßen, N. Rodriguez, M. Blanchot, C. Linder, B. Zimmermann, *Pure. Appl. Chem.* **2008**, *80*, 1725–1733. c) L. J. Gooßen, N. Rodríguez, K. Gooßen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3144–3164; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3100–3120. d) F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3079–2160.
- [87] P. Mamone, M. F. Grünberg, A. Fromm, B. A. Khan, L. J. Gooßen, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3716–3719.
- [88] J. P. Montheard, M. Camps, G. Seytre, J. Guillet, J. C. Dubois, *Angew. Makromol. Chem.* **1978**, *72*, 45–55.
- [89] a) W. Tu, P. E. Floreancig, *Angew. Chem* **2009**, *121*, 4637–4641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4567–4571. b) G. K. M. Verzijl, J. G. de Vries, Q. B. Broxterman, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 1603–1610. c) G. A. Grasa, T. Güveli, R. Singh, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2002**, *68*, 2812–2819. d) M.-H. Lin, T. V. RajanBabu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 997–1000.
- [90] a) R. M. Risi, S. D. Burke, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1180–1182. b) P. J. Thomas, A. T. Axtell, J. Klosin, W. Peng, C. L. Rand, T. P. Clark, C. R. Landis, K. A. Abboud, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2665–2668.
- [91] M. Rotem, Y. Shvo, *Organometallics* **1983**, *2*, 1689–1691.
- [92] a) M. Nishiumi, H. Miura, K. Wada, S. Hosokawa, M. Inoue, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1753–1759. b) M. Kawatsura, J. Namioka, K. Kajita, M. Yamamoto, H. Tsuji, T. Itoh, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3285–3287. c) F. Nicks, R. Aznar, D. Sainz, G. Muller, A. Demonceau, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *29*, 5020–5027. d) S. Karabulut, B. Ö. Öztürk, Y. Imamoğlu, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2161–2166. e) R. Drozdak, B. Allaert, N. Ledoux, I. Dragutan, V. Dragutan, F. Verpoort, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1721–1743. f) L. J. Gooßen, J. Paetzold, D. Koley, *Chem. Commun.* **2003**, 706–707. g) J. Le Pailh, F. Monnier, S. Dérien, P. H. Dixneuf, E. Clot, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11964–11975. h) K. Melis, P. Samulkiwicz, J. Rynkowski, F. Verpoort, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 2713–2716. i) H. Kawano, Y. Masaki, T. Matsunaga, K. Hiraki, M. Onishi, T. Tsubomura, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 69–77. j) H. Doucet, B. Martin-Vaca, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7247–7255. k) T. Mitsudo, Y. Hori, Y. Yamakawa, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2230–2239.
- [93] H. Nakagawa, Y. Okimoto, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 103–106.

- [94] R. Hua, X. Tian, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5782–5784.
- [95] D. L. Smith, W. R. F. Goundry, H. W. Lam, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1505–1507.
- [96] B. C. Chary, S. Kim, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7928–7931.
- [97] a) E. Mas-Marzá, M. Sanaù, E. Peris, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9961–9967. b) S. Elgafi, L. D. Field, B. A. Messerle, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607*, 97–104. c) D. M.-T. Chan, T. B. Marder, D. Milstein, N. J. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6385–6388.
- [98] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Zanobini, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **1990**, *9*, 1155–1160.
- [99] a) A. Lumbroso, M. L. Cooke, B. Breit, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1942–1986; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1890–1932. b) D. M. Hodgson, P. G. Humphreys, in *Science of Synthesis: Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations* (Ed.: J. P. Clayden), Thieme, Stuttgart, **2007**, Vol. 36, 583–665.
- [100] a) B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285–307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259–281. b) K. B. Sharpless, R. F. Lauer, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 429–430. c) K. B. Sharpless, R. F. Lauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7154–7155. d) Z. Rappoport, S. Winstein, W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2320–2329.
- [101] a) J. S. Cannon, S. F. Kirsch, L. E. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15185–15191. b) A. N. Campbell, P. B. White, I. A. Guzei, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15116–15119. c) N. A. Vermeulen, J. H. Delcamp, M. C. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11323–11328. d) W. H. Henderson, C. T. Check, N. Proust, J. P. Stambuli, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 824–827. e) E. Thiery, C. Aouf, J. Belloy, D. Harakat, J. Le Bras, J. Muzart, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1771–1774. f) E. M. Stang, M. C. White, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 547–551. g) D. J. Covell, M. C. White, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6548–6551; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6448–6451. h) T. Mitsudome, T. Umetani, N. Nosaka, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 495–499; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 481–485. i) M. S. Chen, N. Prabakaran, N. A. Labenz, M. C. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6970–6971. j) M. S. Chen, M. C. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1346–1347. k) B. M. Trost, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5813–5837. l) B. M. Trost, M. L. Crawley, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2921–2943. m) B. M. Trost, M. G. Organ, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10320–10321.
- [102] a) M. B. Andrus, Z. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8806–8807. b) F. Fache, O. Piva, *Synlett* **2002**, 2035–2036. c) J. Le Bras, J. Muzart, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 431–433. d) J. Eames, M. Watkinson, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3679–3683; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3567–3571. e) A. V. Malkov, M. Bella, V. Langer, P. Kocovský, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3047–3049.
- [103] a) C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 311–323; b) Y. J. Park, B.-I. Kwon, J.-A. Ahn, H. Lee, C.-H. Jun, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13892–13893.
- [104] a) T. Mitsudo, Y. Hori, Y. Yamakawa, Y. Watanabe, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *38*, 4417–4418; b) R. Mahe, Y. Sasaki, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1518–1523.

- [105] C. S. Yi, R. Gao, *Organometallics* **2009**, 28, 6585–6592.
- [106] a) A. Preetz, W. Baumann, H.-J. Drexler, C. Fischer, J. Sun, A. Spannenberg, O. Zimmer, W. Hell, D. Heller, *Chem. Asian. J.* **2008**, 3, 1979–1982. b) J. Halpern, D. P. Riley, A. S. C. Chan, J. J. Pluth, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8055–8057.
- [107] Julia Pedroni, *Diplomarbeit*, **2012**, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg.
- [108] a) T. Chen, C. Guo, M. Gotob, L.-B. Han, *Chem. Commun.* **2013**, 7498–7500. b) T. Hatakeyama, Y. Yoshimoto, T. Gabriel, M. Nakamura, *Organic Letters*, **2008**, 10, 5341–5344.
- [109] a) A. Salzer, in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* (Ed.: W. A. Herrmann), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**, Kapitel 2, 8–28. b) S. Herzog, J. Dehnert, K. Lühder, in *Technique of Inorganic Chemistry, Vol. VII* (Ed.: H. B. Jonassen, A. Weissberger), John Wiley & Sons, New York, **1968**, Kapitel 5, 119–149.
- [110] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **1997**, 64, 112–122.
- [111] T. Spek, *Acta Cryst.* **2009**, D65, 148–155.
- [112] A. Jacobi, G. Huttner, U. Winterhalter, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 571, 231–241.
- [113] P. Hofmann, C. Meier, W. Hiller, M. Heckel, J. Riede, M. U. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 490, 51–70.
- [114] S. S. Oster, W. D. Jones, *Polyhedron* **2004**, 23, 2959–2965.
- [115] R. C. Schnabel, D. M. Roddick, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1513–1518.
- [116] J. J. Burgi, R. Mariz, M. Gatti, E. Drinkel, X. Luan, S. Blumentritt, A. Linden, R. Dorta, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2806–2809; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2768–2771.
- [117] M. Block, S. Gomez-Ruiz, D. Steinborn, *Acta Cryst.* **2008**, E64, m1405.